

博士論文
高分子の破壊に関する分子論的研究

1998 年 1 月

龍谷大学大学院	理工学研究科
博士後期課程	物質化学専攻
T 9 5 D 0 1 1	鶴田 望

博士論文

高分子の破壊に関する分子論的研究

1998 年 1 月

龍谷大学大学院 理工学研究科

博士後期課程 物質化学専攻

T 95D011 鶴田 望

高分子の破壊に関する分子論的研究

要旨

理工学研究科 物質化学専攻 T95D011 鶴田 望

非晶性汎用高分子に比べて破壊機構が充分解明されていない結晶性汎用高分子およびエンジニアリングプラスチックの脆性破壊の機構を分子レベルで解明するため、透過型電子顕微鏡観察、電子線の制限視野広角回折および小角散乱測定、ならびに小角X線散乱の実時間測定を系統的に行った。

結晶性汎用高分子のアイソタクチック・ポリプロピレンをガラス転移温度以下で1軸延伸し、力学的降伏が開始した状態における透過型電子顕微鏡観察により、結晶性汎用高分子にも非晶性汎用高分子と類似の微細構造を有するクレーズが発生することを確認した。このクレーズは局所的な塑性変形領域で、応力方向に配向しクレーズ／バルク界面（クレーズと未変形部分の境界）を橋かけしたフィブリルと呼ばれる繊維状組織とそれを取り囲む空隙とから成り立っている。フィブリルの破断は巨視的な破壊の契機となるが、それがクレーズ／バルク界面で起きることを明らかにした。この破断様式は非晶性汎用高分子のそれと類似であり、結晶性汎用高分子の破壊も非晶性汎用高分子の場合と同様に、クレーズ／バルク界面からフィブリル内への分子鎖の流れ込みが阻害されることに起因することを明らかにした。

また、試料の破壊と同期させながら測定した小角X線散乱の実時間測定の結果によると、降伏点以降で積分散乱強度が急激に上昇し、散乱曲線にピークが現れ、それが時間とともに次第に顕著になっていくことが観察された。散乱曲線の時間的な変化を解析することにより、フィブリルの平均直径および平均間隔ならびにその経時変化を定量的に評価した。さらに、新規に開発した解析法に基づき、クレーズ全体に占めるフィブリルの体積分率およびその経時変化の定量的評価に成功し、これが破壊の全行程中で一定であることを見出した。

次いで、汎用高分子の欠点である力学的強度等を改良したエンジニアリングプラスチックについても、系統的かつ網羅的な実験を行った。非晶性エンジニアリングプラスチックであるポリスルホンおよびポリアリレートのガラス転移温度以下での一軸延伸時に生じるクレーズの電子顕微鏡観察によると、それらの内部構造は非晶性汎用高分子のそれと類似であった。また、ポリスルホンのクレーズの小角X線散乱測定から求めたフィブリルの平均直径および平均間隔

は、汎用高分子のそれと同程度の値であった。しかし、フィブリルの破断機構は汎用高分子のそれとは全く異なり、個々のフィブリルがクリープにより破断することを明らかにした。

結晶性エンジニアリングプラスチックであるポリブチレンテレフタレートに関する同様の実験では、結晶性汎用高分子であるポリプロピレンと同じように球晶の界面に沿って成長するクレーズが観察され、基本的な内部構造は非晶性汎用高分子のクレーズに類似していた。しかし、フィブリルの破断機構は、汎用高分子の破断機構とも、また先の非晶性エンジニアリングプラスチックの破断機構とも明瞭に異なることを見出した。すなわち、結晶性エンジニアリングプラスチックにおいては、フィブリル破断の初期段階で何本かの近接するフィブリルが癒合しあい、束になって太いフィブリルを形成し、この太いフィブリルがさらにクリープすることにより最終的なフィブリルの破断に至るのである。以上の結果から、エンジニアリングプラスチックが高強度を示す原因はフィブリルの形状やサイズではなく、汎用高分子とは大きく異なる破断機構にあると結論される。

Studies on Polymer Fracture on the Molecular Level

by Nozomu Tsuruta

Transmission electron microscopy, selected-area and small-angle electron diffraction, and real-time small-angle X-ray scattering were systematically performed to investigate the molecular aspects of the brittle fracture in semicrystalline polymers and engineering plastics, the fracture mechanism of which has not satisfactorily been clarified in comparison to general-purpose amorphous polymers.

Transmission electron microscopic observation was conducted on the sample of isotactic polypropylene, a general-purpose semicrystalline polymer, after its mechanical yielding caused by uniaxial elongation below its glass-transition temperature. The initiation of crazes was observed, and their microstructures are similar to those observed for amorphous general-purpose polymers. The craze is a region of local plastic deformation, and consists of fibrous tissue called fibrils oriented along the stress-axis and connecting the craze/bulk interfaces (the boundaries between the crazed and uncrazed areas) and of the voids surrounding them. The breakdown of the fibrils, which can result in the macroscopic fracture, was found to occur at the craze/bulk interfaces. As this mode of fibrillar breakdown is similar to that for amorphous general-purpose polymers, it is clarified that the fracture of semicrystalline polymers also emanates when the flowing-in of the molecular chains from craze/bulk interfaces to the fibrils are interrupted as is similar to the cases for amorphous general-purpose polymers.

Real-time small-angle X-ray scattering measurements were also carried out in which the scattering was recorded synchronously with the fracture of the specimen. These measurements showed that the integrated scattered intensity rises abruptly after the yield point, and that the peak appears in the scattering curve which becomes more conspicuous during the process of fracture. The mean diameter of the fibrils, the mean spacing between them and their change with time were evaluated quantitatively by the analysis of the time-dependent scattering curves. We have developed a new analytical method which can facilitate the determination of the volume fraction of the fibrils in the crazes and its time-dependence. The application of the method revealed that the volume fraction of the fibrils remains constant during the entire process of fracture.

Systematic and comprehensive experiments were performed for some typical engineering plastics, the mechanical properties of which have been improved in comparison with general-purpose

polymers. Electron microscopic observation was performed on the crazes initiated in amorphous engineering plastics, such as polysulfone and polyarylates, during their uniaxial elongation, and revealed that the microstructure of the crazes resembles that observed in amorphous general-purpose plastics. The analysis of the small-angle X-ray scattering curves for crazes in polysulfone determined the mean diameter of the fibrils and their mean spacing, and suggested that their values are similar to those for general-purpose polymers. The mechanism of the breakdown of the fibrils, however, was found to be totally different from that of general-purpose polymers; the breakdown of the individual fibril occurs by its creeping instead of interruption of the flow of the molecular chains.

In similar experiments conducted on poly(butylene terephthalate), a semicrystalline engineering plastics, crazes were observed propagating along the boundaries of spherulites, as is similar to the case for polypropylene, a general-purpose semicrystalline polymer. The basic inside structures of the crazes were almost the same for amorphous general-purpose polymers and semicrystalline engineering plastics. The mechanism of the fibril breakdown is, however, found to be clearly different from that for general-purpose polymers and also that for amorphous engineering plastics.

In the case of fibril breakdown in semicrystalline engineering plastics, some neighboring fibrils coalesce to form thicker fibrils, and the latter break down by creeping. The above results leads to the conclusion that the major reason for the high mechanical strength of engineering plastics lies in the entirely different breakdown mechanism of the fibrils rather than the shape and the size of the fibrils.

目次

1. 緒言

1.1. 序論	1
1.2. 参考文献	7

2. ポリプロピレンの脆性破壊に伴うクレーズの微細構造の透過型電子顕微鏡観察

2.1. 序論	9
2.2. 実験	
2.2.1. 薄膜試料の作成	10
2.2.2. 透過型電子顕微鏡観察	12
2.3. 結果と考察	
2.3.1. クレーズの分類	12
2.3.2. フィブリルの体積分率	16
2.3.3. 小角電子線回折	18
2.3.4. 広角電子線回折	25
2.4. まとめ	27
2.5. 参考文献	28

3. 小角X線散乱測定によるクレーズパラメータの算出

3.1. 序論	29
3.2. 理論	
3.2.1. 新規なフィブリルの体積分率の測定法	30
3.2.2. フィブリルパラメーターの算出法	34
3.3. 結果と考察	37
3.4. まとめ	44
3.5. 参考文献	45

4. ポリプロピレンの脆性破壊に伴うクレーズの微細構造の実時間小角X線散乱測定

4.1. 序論	47
4.2. 実験	

4.2.1.	試料	48
4.2.2.	小角 X 線散乱測定	49
4.3.	結果と考察	
4.3.1.	急冷試料の実時間測定	51
4.3.2.	モルフォロジーの違いによるクレーズ構造	59
4.4.	まとめ	71
4.5.	参考文献	72
5.	非晶性エンジニアリングプラスチックの破壊機構	
5.1.	序論	75
5.2.	実験	
5.2.1.	試料	76
5.2.2.	透過型顕微鏡観察試料の作成	76
5.2.3.	透過型電子顕微鏡観察	77
5.2.4.	小角 X 線散乱測定	77
5.3.	結果と考察	
5.3.1.	透過型電子顕微鏡観察	78
5.3.2.	小角 X 線散乱測定	82
5.4.	まとめ	88
5.5.	参考文献	92
6.	結晶性エンジニアリングプラスチックの破壊機構	
6.1.	序論	93
6.2.	実験	
6.2.1.	試料	94
6.2.2.	透過型顕微鏡観察試料の作成	94
6.2.3.	透過型電子顕微鏡観察	94
6.3.	結果と考察	
6.3.1.	透過型電子顕微鏡観察	95
6.3.2.	クレーズの微細構造の解析	99
6.3.3.	広角電子線回折	103
6.4.	まとめ	103

6.5. 参考文献	106
7. 総括	107
論文一覧	109
謝辞	110

1. 緒言

高分子材料は、その加工性のよさや軽量性といった工業的有益性や低廉価性といった商業的有益性に優れており、様々な分野に使用されている。しかしながら、材料強度改善に不可欠な高分子材料の破壊過程やその機構もまだ十分に解明されていない。高分子材料の破壊において、金属などの他の材料に全く見られない特異的な現象がクレーズである¹⁻⁵⁾。クレーズは高分子材料の強度に大きな影響を与え、高分子材料の破壊過程はクレーズ抜きで説明することは不可能である。クレーズが単なるクラックでないことは、Sauerら^{6,7)}によって光学顕微鏡および電子顕微鏡観察、X線回折に基づいて早くから指摘されていた。その後 Kramer⁴⁾ 一派を中心に高分解能の透過型電子顕微鏡 (TEM) を用いて、主に非晶性汎用高分子であるポリスチレン(PS)に生じたクレーズの微細構造についての研究が行なわれ、その構造が明らかになった。Kausch⁵⁾ は、高分子に生じるクレーズを、主応力方向に対して垂直な明瞭で直線的な境界を持つ領域で、その内部は引き延ばされた物質 (フィブリル) と何もない空間 (ボイド) から成り立っていると規定した。クレーズが破壊の前駆体でありながら負荷に耐えられるのは、このフィブリルが応力を担っているためである。したがって、高分子の破壊過程においてクレーズは重要な役割を果たす。

クレーズの研究で幅広く使用されている高分解能 TEM 観察^{4,8,9)}は、個々のクレーズの構造やその発生・成長を観察できる。また、小角電子線回折 (LAED)^{10,11)}を用いれば、局所部分のフィブリルの太さや間隔等の定量化が可能であり、広角電子線回折 (WAED) を用いれば、クレーズ内のフィブリル中の分子鎖や微結晶の状態を知ることができる。このように、クレーズの研究において、高分解能 TEMは非常に有益な手段であるが、試料が薄膜に限定されることや電子線損傷による試料の劣化などの問題点がある。

TEMと同様にクレーズの研究に頻繁に用いられる小角X線散乱(SAXS)測定^{12,13)}では、比較的厚みのあるシート状の試料でも測定を行うことができる。さらに静的測定^{14,15)}に加えて、一軸延伸¹⁴⁾、3点曲げ^{16,17)}、振動による疲労破壊^{18,19)}などの複雑な動的測定が可能である。特に強力なX線源であるシンクロトロン放射光を使用すれば、試料の破壊が短時間である場合や一過性である場合

でも破壊過程を実時間測定することができるため、近年、動的測定に頻繁に利用されている²⁰⁻²²⁾。

TEM 観察やSAXS測定によって非晶性汎用高分子のクレーズの構造はかなり解明されたが、クレーズの発生・成長・破壊機構は不明な点が多い。ParedesとFischer¹²⁾は、ポリカーボネート (PC) やポリメタクリル酸メチル (PMMA) をガラス転移温度 (T_g) 以下の温度で延伸し、クレーズ内に生じるフィブリルの平均直径 D のクレージング温度に対する依存性を研究した。その結果、 D とクレーズの降伏応力 σ_c の積 $\sigma_c D$ が、温度、延伸速度に依存せず、ほぼ一定であることを見出した。さらに、メニスカス不安定現象^{23,24)}に基づくArgonら²⁵⁾のモデルを用いて理論的に $\sigma_c D = \text{一定}$ の関係を導いた。ただし、 $\sigma_c D$ の実験値は理論値と比べて約4倍大きかった。クレーズの発生、成長の基礎であるメニスカス不安定現象とは、Fig.1.a-dに示される現象である。Fig.1.aに示したように準剛性体の平行板に挟まれた粘性の高い流体があり、この平行板を引きはがす場合、挟まれた流体は高い粘性のため、開口した部分に円柱状に取り残される (Fig.1.b-cにその過程を図示する)。これをクレーズに当てはめると平行板はクレーズ/バルク界面に相当し、取り残された流体がフィブリルになる²⁶⁾。

これに対し、Kramer²⁷⁾はメニスカス不安定現象に基づき、Fig.2に示すように、クレーズ/バルク界面に存在する活性層 (active zone) と呼ばれる応力によりひずみ軟化した層から絡み合った分子鎖がほどけてフィブリル内に取り込まれ、フィブリルが応力方向に成長するモデルを提案した。Miller⁴⁾による金の微粒子をポリスチレン (PS) 薄膜に挟んで延伸した試料のTEM 観察で、活性層の存在と分子鎖のフィブリルへの流れ込みが確認され、現在この表面引き込み機構 (surface drawing mechanism) がクレーズの成長機構として支持されている。また、ゴムをブレンドした非晶性プラスチックの強靱化の機構も同様に表面引き込み機構モデルで説明が可能である^{28,29)}。

このように非晶性高分子については、クレーズの発生、成長機構が解明されてきたが、結晶性高分子については、先駆的な研究³⁰⁻³³⁾があるもののほとんど研究されていない。結晶性高分子の破壊過程が複雑になるのは、マトリックスが単一でなく、非晶相と結晶相の複雑な組み合わせで成り立っているためである。この不均一構造が、マトリックス内部に応力集中点やクラッキングやデ

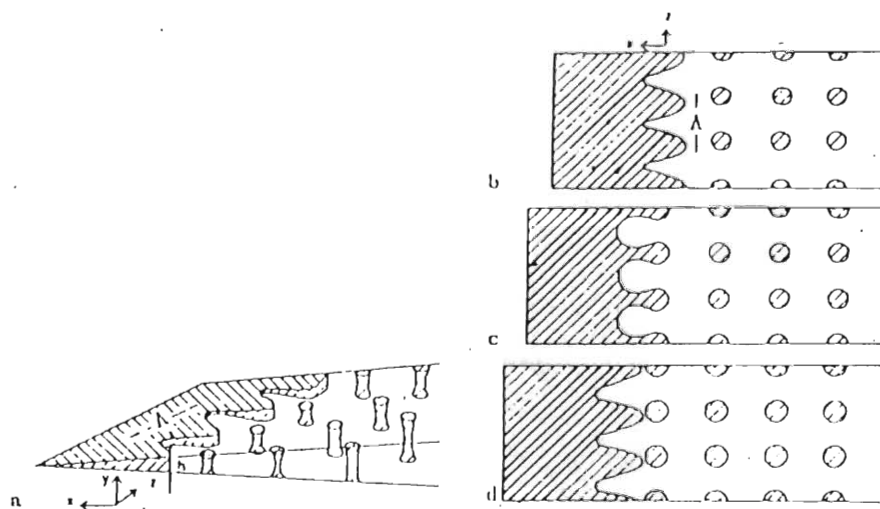


Fig. 1. Schematic drawing of the meniscus instability mechanism of craze tip advance ²⁷⁾.

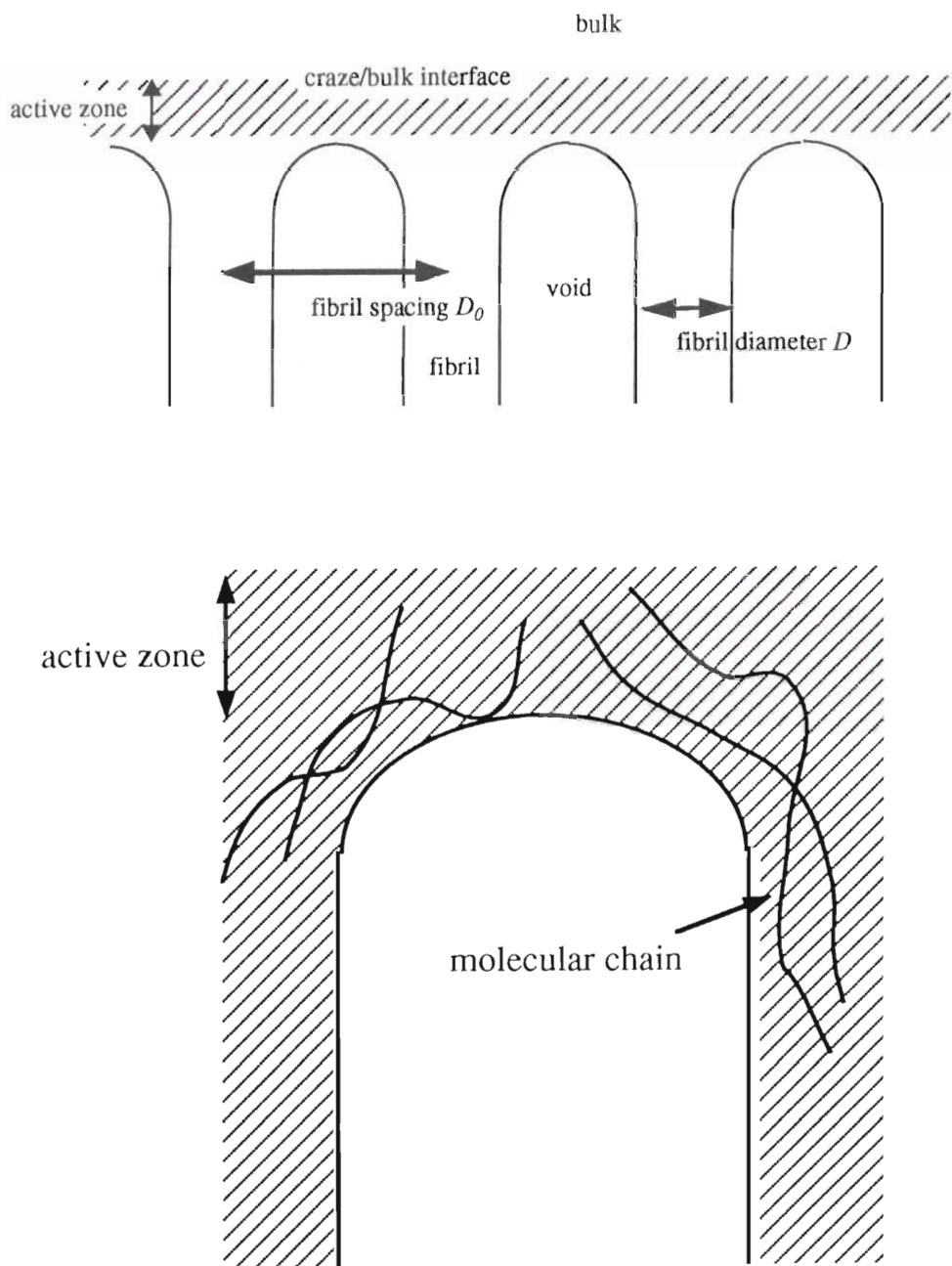


Fig.2. Schematic drawing of craze growth model based on surface drawing mechanism.

フォーメーションのような連続した負荷に弱い欠陥になる。また別の問題として、ほとんどの結晶性高分子のガラス転移点(T_g)は室温以下であり、常温では、結晶性高分子はクレーズを形成することなしに延性的に振る舞う傾向があった。そのため、結晶性高分子でクレーズが生じるということは、これまで懐疑的であった。しかしながら、条件しだいで、結晶性高分子にもクレーズが生じることがわかった³⁰⁾。結晶性高分子のクレーズ微細構造の研究は、主にアイソタクチックポリプロピレン(iPP)について、浜田ら³¹⁾が小角X線散乱(SAXS)測定により、成沢と石川^{32,33)}が電子顕微鏡観察により、クレーズが形成されることを報告した。その結果、非晶性プラスチックばかりでなく結晶性プラスチックにもクレーズが生じることが分かったが、クレーズの微細構造やその発生、成長機構などまだ十分に解明されていない。

さらに近年、超高分子量の汎用高分子やABS樹脂のような汎用高分子のポリマーアロイ化によって高機能化された高分子材料が開発されている。それに対し、エンジニアリングプラスチックは、それ単体で従来の汎用高分子に比べて非常に優れた機能特性や機械的強度を持っている。エンジニアリングプラスチックの概念は、明確に規定されていないが、高温(100℃以上)での常時使用に耐えること、高引っ張り強度(500kgf/cm²以上)や耐クリープ性、耐摩耗性といった機能を持つことが挙げられる。一般的には、金属代替可能な特性を持つ高分子材料がエンジニアリングプラスチックと考えられている³⁴⁾。

エンジニアリングプラスチックの変形・破壊に関しては、巨視的な物性の研究はあっても、クレーズ等に関する微視的な研究はあまり行われておらず、代表的な研究として ParedesとFischer¹²⁾やKramerら¹³⁾がPCについて、SAXSを用いた一軸延伸実験を報告している程度である。近年、さらに高機能化したエンジニアリングプラスチックであるポリエーテルエーテルケトン(PEEK)³⁵⁾やポリスルホン(PSF)などが開発されているが、変形・破壊機構についての微視的・分子論的な研究はまだ始まったばかりである。エンジニアリングプラスチックの強度特性を改善するために分子レベルでの破壊のメカニズムを解明することは極めて重要である。

本研究では、結晶性汎用高分子ならびに非晶性、結晶性エンジニアリングプラスチックの破壊機構を微視的・分子論的に解明すること、ならびに汎用高分子の破壊過程と両エンジニアリングプラスチックの破壊過程を比較検討することにより、エンジニアリングプラスチックが高強度性を示す理由を考察する。

第2章では、ポリプロピレンのクレーズの微細構造をTEMを用いて解明した。TEM観察では、試料に生じるレーズの微細構造の局所的な構造を直感的な明視野像として得ることができる。また、クレーズの微細構造の局所的な構造の電子線回折からフィブリルの形状やフィブリルの分子の配列の知見を得ることが可能である。本章ではポリプロピレンの薄膜試料の脆性破壊に伴って生じたクレーズの微細構造や破壊機構をTEMを用いて解明した。また、WAEDからは、フィブリルを構成する微細結晶の配向状態を観察した。

第3章では、クレーズの体積分率の新たな測定方法を提案した。高分子の材料強度は、クレーズ内部のフィブリルのパラメータに密接な関連がある。フィブリルの直径や間隔が高分子の力学的性質に影響を与えるのと同様にフィブリルの体積分率も力学的性質に重要な影響を与える。これまでは、フィブリルの体積分率の算出方法には、クレーズの明視野像の光学密度から求める方法やマトリックスとクレーズの電子線回折の屈折率の比から求める方法等がある。しかし、これらのクレーズは発生したクレーズの一部であり、破壊過程の局所的な情報に過ぎない。今回、提案した方法では、X線源の絶対強度を校正した入射ビームを使用し、クレーズ散乱に寄与した散乱体の体積から、フィブリルの体積分率を求める。

第4章では、結晶性高分子であるPPの脆性破壊におけるクレーズの微細構造のSAXSによる実時間測定から平均的なクレーズの微細構造の大きさや経時変化を求めた。PPを T_g 以下で延伸し脆性破壊させ、それに伴って生じたクレーズの微細構造の経時変化をSAXSの時分割測定により明かにした。また、モフォロジーの相違がクレーズの微細構造に与える影響を同様の手法で観察した。

第5章では、非晶性エンジニアリングプラスチックの破壊過程をTEM、SAXSを用いて解明する。非晶性エンジニアリングプラスチックであるPSF、PARのクレーズの微細構造はTEMにより解明した。また、PSFのクレーズ微細構造の温度依存性をSAXSを用いて解明した。

第6章では、結晶性エンジニアリングプラスチックであるPBTの破壊の微視的メカニズムをTEM観察を用いて解明した。

1.2. 参考文献

- 1) 成沢郁夫, " 高分子材料強度学", オーム社, 東京(1987), p.1.
- 2) 大石不二夫, 成沢郁夫, " プラスチック材料の寿命", 日刊工業新聞社, 東京(1992). P.1.
- 3) 成沢郁夫, 高分子 42巻 384 (1993).
- 4) E. J. Kramer and L. L. Berger, *Adv. Polym. Sci., Crazing in Polymers Vol.2* **91/92**, 1 (1989).
- 5) H. H. Kausch, *ibid.* **91/92**, VII (1989).
- 6) J. J. Sauer, J. Marin and J. J. Hsiao, *J. Appl. Phys.*, **20**, 507 (1949).
- 7) J. J. Hsiao and J. J. Sauer, *J. Appl. Phys.*, **21**, 1071 (1959).
- 8) B. D. Lauterwasser and E. J. Kramer, *Phil. Mag.*, **A39**, 469 (1979).
- 9) T. Chan, A. M. Donald and E. J. Kramer, *J. Mater. Sci.*, **16**, 676 (1981).
- 10) A. C. M. Yang and E. J. Kramer, *J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed.*, **23**, 1353 (1985).
- 11) L. L. Berger, D. J. Buckley and E. J. Kramer, *J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed.*, **25**, 1679 (1987).
- 12) E. Paredes and E. W. Fischer, *Makromol. Chem.*, **180**, 2707 (1979).
- 13) H. R. Brown and E. J. Kramer, *J. Macromol. Sci. Phys.*, **B19**, 487 (1981).
- 14) P. A. Westbrook, J.F. Fellers, W. Hendricks and J. S. Lin, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* **21**, 969 (1983).
- 15) S. Shichijyo, S. Suehiro, S. Taki, K. Matsushige and T. Takemyra, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **22**, 1315 (1983).
- 16) P. J. Mills and E.J. Kramer, *J. Mater. Sci.*, **20**, 4413 (1985).
- 17) H.R. Brown and N.G. Nijoku, *ibid.* **24**, 11 (1986).
- 18) H.R. Brown, Y. Sindoni and E.J. Kramer, *Polym. Eng. Sci.*, **24**, 825 (1984).
- 19) H.R. Brown, E.J. Kramer and R.A. Bubeck, *Mat. Res. Symp. Proc.*, **29**, 227 (1987).
- 20) T. R. Steger and L. E. Nielsen, *J. Polym. Sci. -Polym. Phys. Ed.*, **16**, 613 (1978).
- 21) P. J. Mills, E. J. Kramer and H. R. Brown, *J. Mater. Sci.*, **20**, 4413 (1985).

- 22) R. A. Bubeck, D. J. Buckley Jr., E. J. Kramer and H. R. Brown, Preprint of "Benihana" Int. Sym. (Yamagata, Japan 1990).
- 23) G. I. Taylor, *Proc. Roy. Soc.*, **A210**, 192 (1950).
- 24) P. G. Saffman and G. I. Taylor, *ibid.* **A245**, 312 (1958).
- 25) A. S. Argon and M. M. Salama, *Phil. Mag.*, **36**, 1217 (1977).
- 26) H. R. Brown, *Mater. Sci. Rep.*, **2**, 329 (1987) .
- 27) E. J. Kramer, *Adv. Polym. Sci., Crazing in Polymers*, **52/53**, 1 (1983).
- 28) H. R. Brown, A. S. Argon, R. E. Cohen, O. S. Gebizlioglu and E.J. Kramer, *Macromolecules*, **22**, 1002 (1989).
- 29) A. S. Argon, R.E. Cohen, O.S. Gebizlioglu, H.R. Brown and E. J. Kramer, *ibid.* **23**, 3975 (1990).
- 30) 浜田文将, 高分子 42巻 389 (1993).
- 31) 石川 優、杉本昌隆、畑田浩一、田仲 直、高分子論文集、52巻、134 (1994).
- 32) I. Narisawa and M. Ishikawa, *Adv. Polym. Sci.*, **91/92**, 355 (1989).
- 33) D. E. Morel and D. T. Grubb, *Polymer*, **25**, 417 (1984).
- 34) 間 健一、プラスチックエージ、23巻、67 (1977).
- 35) C. J. G. Plummer and H. H. Kausch, *Polymer*, **34**, 305 (1993).

2. ポリプロピレンの脆性破壊に伴なうクレーズの透過型電子顕微鏡観察

2.1. 序論

TEM を用いたクレーズの微細構造の研究において問題となるのは、その試料作成である。電子線はX線と比較して透過性が弱く、厚みのある試料を取り扱うことができない。また、高分子試料は電子線損傷を受けやすく、すぐに劣化してしまう。初期のTEM 観察用試料は、バルク試料にクレーズを生じさせ、浸透性の良い樹脂で固定した後、ミクロトームで切り出し、薄膜切片を作成していたが、切削中の試料にかかる応力のため微細構造が破壊されることが多かった¹⁾。そこでLauterwasserら¹⁻⁵⁾によりキャストして作成した薄膜を銅グリッドに貼り付けて延伸する銅グリッド法が提案された。この方法では、銅グリッドの1マス1マスが試料片になり、多くのクレーズを生じたTEM 観察試料を作成できる。この方法を用いて、非晶性高分子のクレーズの微細構造や破壊機構ならびに統計的分布について詳細に研究がおこなわれてきた。

結晶性高分子の研究で問題になるのは、マトリックスが非晶相と結晶相の複雑な組み合わせで成り立っており、破壊機構を複雑にする点である⁶⁾。そのため、結晶性高分子の破壊過程の研究は、いくつかの先駆的な研究⁶⁻⁸⁾があるものの、ほとんど行なわれていなかった。

結晶性高分子においても非晶性高分子に見られるようなクレーズの特徴は、しばしば低温での結晶性高分子の延伸実験や、室温で配向した物質に観察された。しかしながら、結晶性高分子のマトリックスのモルフォロジーの複雑さやガラス転移点が室温以下であるため、破壊しても延性的な挙動を示すことが多いことから結晶性高分子ではクレーズが生じないと考えられてきた。結晶性高

分子であってもガラス転移点以下で延伸すればクレーズを生じることがわかった。本研究では、典型的な結晶性高分子であるポリプロピレンを用いて、銅グリッド法により薄膜試料を作成し、ガラス転移点($T_g = -10^{\circ}\text{C}$)以下で延伸し、透過型電子顕微鏡を用いて、明視野像、電子線回折により脆性破壊に伴って生じるクレーズの微細構造を明らかにした。

2.2 実験

2.2.1 薄膜試料の作成

試料は昭和電工（株）より提供されたアイソタクチックポリプロピレン

($M_w = 212,000$) を用い、*p*-キシレンの4w%溶液を調製した。TEM 観察用の薄膜は、Fig.3.に示す溶液を一定速度で流下させスライドガラス上に溶液を均一に取り残されるようにした膜張り器を使って作成した。ポリプロピレンの場合、直接スライドガラス上に薄膜をキャストして作成すると剥離できない。そこで、あらかじめポリビニルアルコールでスライドガラスを均一にコートしておく。その上からPPの溶液を流下させ薄膜を作成する。PVAを選択した理由は、水には可溶であるが、有機溶媒に不溶であることで、PPの*p*-キシレン溶液でキャストしても、コンタミネーションを生じず、PP薄膜を剥離するとき、PVAのコートが水に溶けることで簡単に剥離できる点である。

銅グリッドへの薄膜の癒着は、改良型銅グリッド法で行なった⁹⁾。コート済みスライドガラスにキャストして作成した薄膜は、別のコート済みスライドガラスとともに、焼きなました20メッシュの銅グリッドをサンドイッチにし、動かないようにクリップで固定した。180℃に保たれた電気炉で7分間熔融加熱し、その後、氷水中で急冷することで、グリッドへの癒着と急冷熱処理を同時に行なった。癒着後、グリッドの周りの薄膜をカットし、しばらく水中に放置しておくとし、スライドガラスから剥離し、これが延伸用試料となる。この後、延

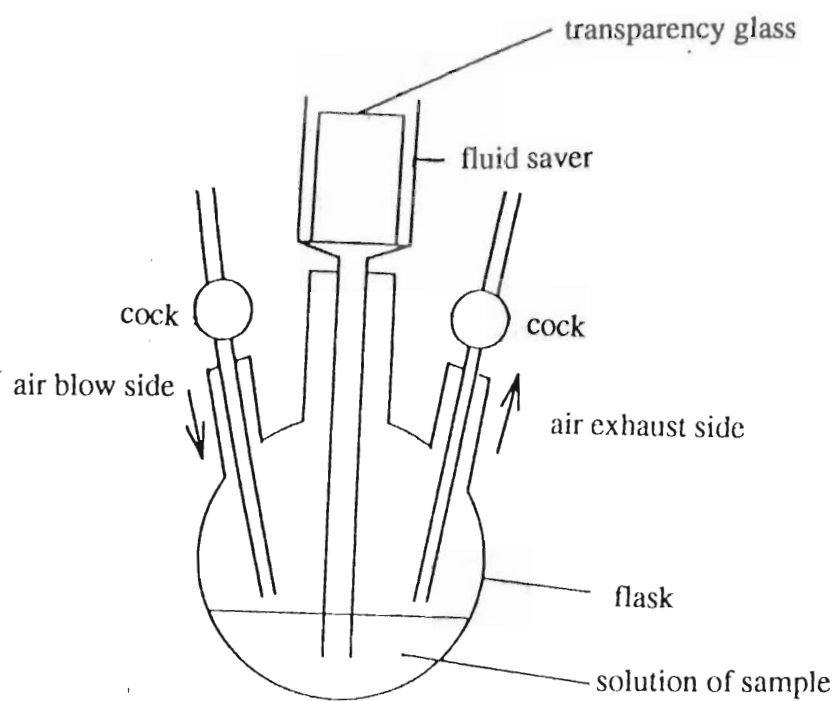


Fig. 3. Schematic drawing of thin film preparatory apparatus.

伸用試料は、真空乾燥機で一晩室温で乾燥させた。この銅グリッドは薄膜が癒着しやすいように同じPP溶液であらかじめコートしてある。

光学顕微鏡下で伸用試料を観察しながら -30°C でひずみ速度 $6 \times 10^{-6}/\text{s}$ でひずみ8%まで延伸した。その後、クレーズの生じたグリッドを切り取ってTEM観察用試料とした。試料の延伸後の緩和を避けるために切り出した直後にTEM観察を行なった。

2.2.2. 透過型電子顕微鏡観察

TEM観察は、日本電子製のJEOL JEM 2000 EX IIを使用し、加速電圧200kVで行なった。試料の電子線損傷を避けるために試料ホルダーに液体窒素を環流した。明視野像、小角電子線回折(LAED)は、ネガフィルムに記録した。広角電子線回折(WAED)は、試料の露光時間の電子線損傷を防ぐためにイメージングプレート(IP)を使用した。またLAEDにおいて、カメラ長は透過型回折格子(462.9nm)で49.6 mと更正でした。ネガフィルムに記録した像は、フィルムスキャナーにより画像を取り込みコンピュータで画像解析した。IPに記録した像の読み取りには、リガク製のIPリーダー R-AXIS DS3Aを使用した。WAEDのカメラ長は80 cmであった。

2.3. 結果と考察

2.3.1. クレーズの分類

Fig.4. (a) にPPの、Fig.4. (b) に非晶性高分子のポリスチレンのそれぞれの典型的なクレーズの明視野像を示す。PPのクレーズは、クレーズ/バルク界面が多少屈曲しているものの明瞭であり、フィブリルも主応力方向に対して平行に配向している。基本的な構造は、非晶性高分子のPSのそれに酷似している。しかし、PPのクレーズは球晶の存在の影響を受けており、以下の3種類のク

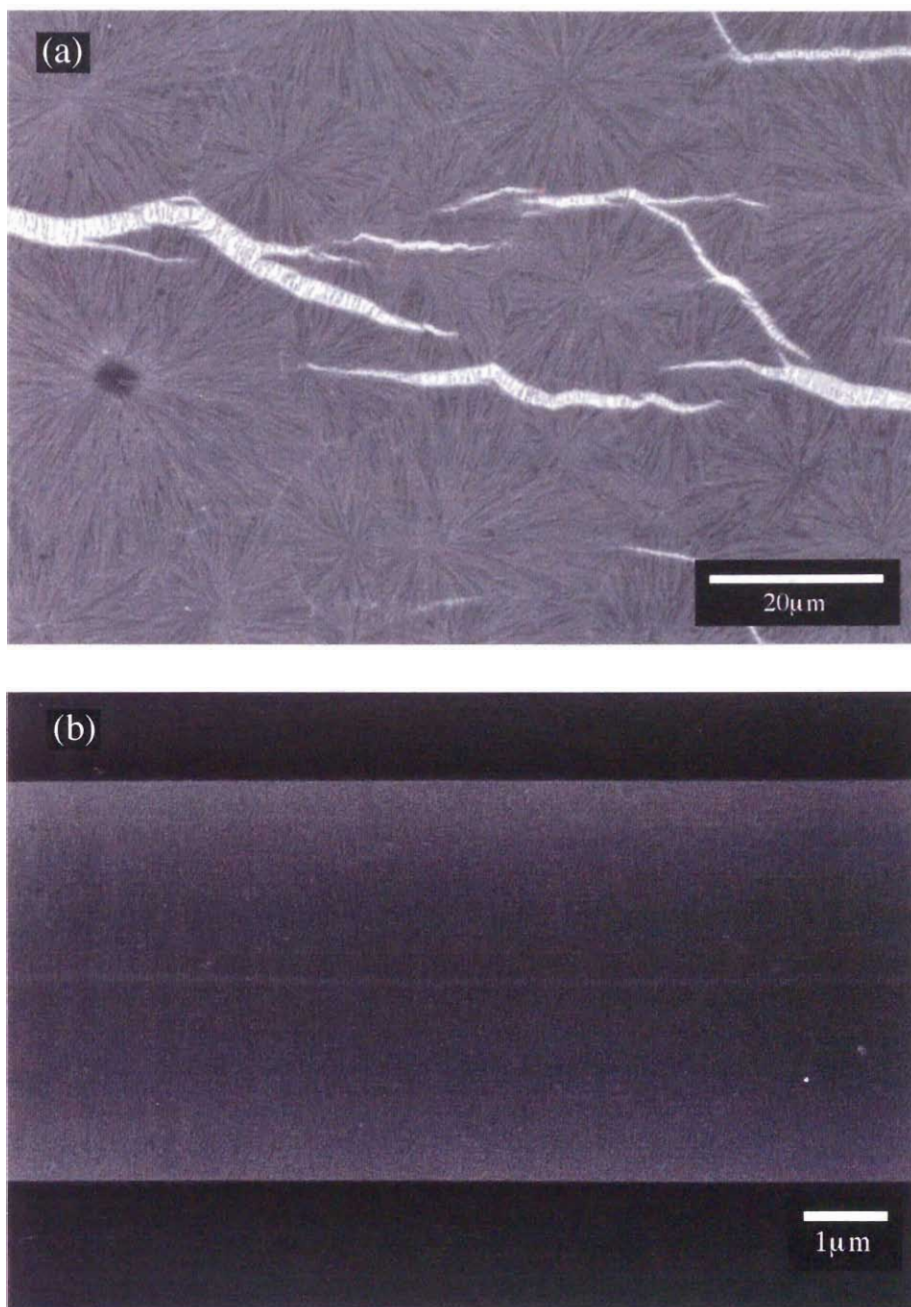


Fig. 4. TEM micrograph from crazes (a) in PP and (b) in PS.

レーズの存在が確認された。

- 1) 球晶界面に沿って成長するクレーズ (type 1)
- 2) 球晶の弦部分を通るクレーズ (type 2)
- 3) 球晶の中心から成長するクレーズ (type 3)

これらのクレーズのTEM像をFig.5. に示す。

Fig. 5. (a)は、type 1 の、Fig.5. (b)はtype 2の、Fig. 5. (c)は、type 3のクレーズを示している。type 1では、他の2つよりクレーズの厚さ方向に成長しており、内部のフィブリルの配列も規則的に配列している。type 2ではクレーズ内部のフィブリルは規則的な配列した部分と網目状になった部分観察された。type 3ではtype 1と同様に規則的配列のフィブリル構造が観察された。クレーズの発生数はtype 1のものが一番多く、PPの主たるクレーズは球晶界面からの発生と考えられる。またtype 3のものは球晶の核が応力集中点になってクレーズが生じたと考えられる。type 2は、type 1,3が生長していくときに球晶を横切ったために生じた。

各クレーズ内部のフィブリルは、主応力方向に配向しており非晶性高分子と大差がない。しかし、フィブリルの所々に網目状になったフィブリルが観察された。特に、type 2のクレーズに多く観察された。type 1のクレーズは、放射上に生長したラメラ構造を横切っていくのでクレーズ内部にラメラ構造が取り込まれると、ラメラはフィブリル内に流れ込みを取り込んだ部分が網目状のフィブリルになったと考えられる。但し、取り込まれたラメラがそのままフィブリルに流れ込むのか、フィブリル内で再配列するのかは、今後の検討課題である。

結晶性高分子でミッドリブが観察されなかったことは、非晶性高分子と比較してバルクが結晶相と非晶層の複雑な組み合わせで成り立っていることや、球晶の存在の影響が考えられる。クレーズの発生モデルであるメニスカス不安定モデル¹⁰⁻¹³⁾では、平行な準剛性体が存在する。これは、バルク内のマトリックスがそのように挙動するのであるが、非晶性高分子では応力集中した領域のバ

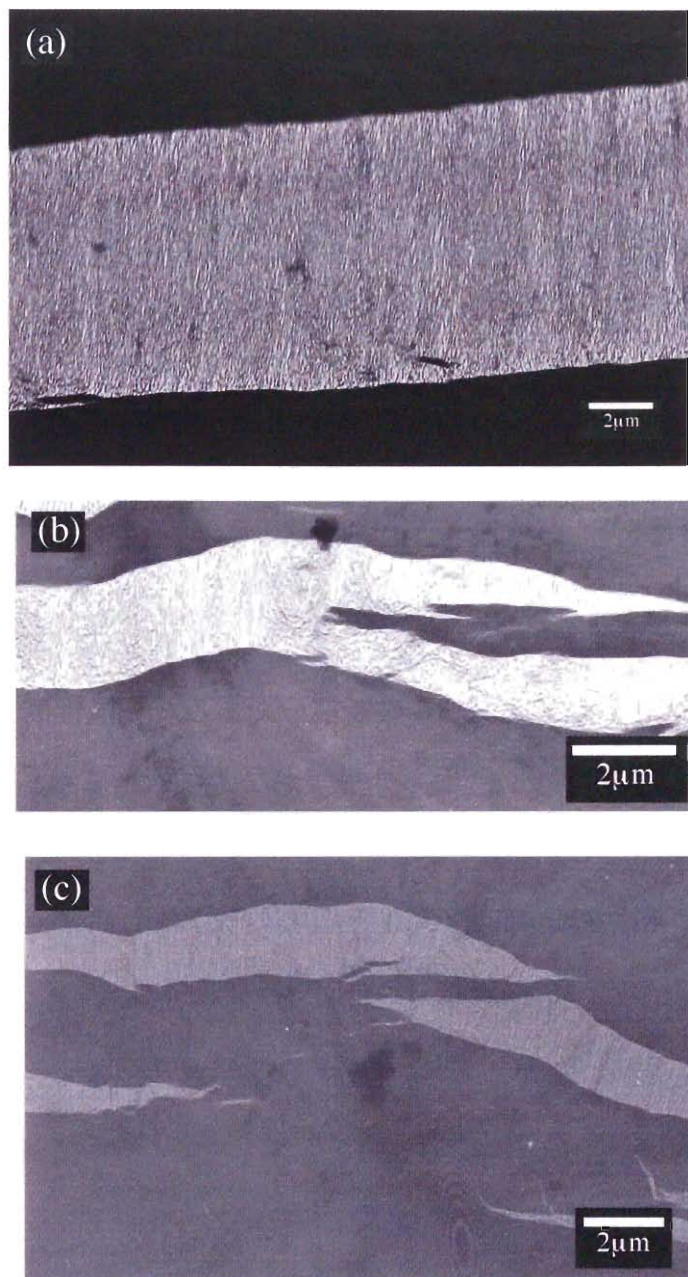


Fig. 5. TEM micrograph from crazes in PP.
 (a) Crazes grown interface between spherulites.
 (b) Crazes grown arc direction. (c) Craze initiated at a center of spherulite.

ルクがそのように振る舞う。今回、測定した結晶性高分子では、球晶が存在しており、バルク中に始めから存在していた球晶界面間が平行な準剛性体として挙動したと推定される。始めから応力集中体になる球晶界面が存在すれば、その部分に応力は簡単に集中するので、均一系で非晶性高分子のクレーズに比べて低い応力で簡単に形成されると示唆される。それゆえ、クレーズ形成時の σ_c の増加が小さく、クレーズ成長時の σ_c と大差がない。 $\sigma_c D = \text{一定の関係}$ ^{13,14)}から、 D は破壊過程の始めから終わりまでほぼ一定で推移したため、ミッドリブが観察されなかった。

クレーズ内部のフィブリルの破断した領域のTEM像をFig.6.に示す。Fig. 6.(a)はPPの、(b)はPSのフィブリル破断部分である。非晶性高分子では、ひずみ軟化した活性層 (active zone) から分子鎖がフィブリルに流れ込み、この流れ込みが阻害されると破断に至る。この場合、フィブリルの破断はクレーズ／バルク界面付近で発生する。Fig. 6. (a)で示すように結晶性高分子のフィブリル破断もクレーズ／バルク界面付近で破断しており、切断したフィブリルが界面方向に縮退していることが確認できた。それゆえ、結晶性高分子のクレーズ内部のフィブリルの破断機構は、非晶性高分子の場合と同様に表面引き込み機構によると示唆される。

2.3.2. フィブリルの体積分率

フィブリルの体積分率は、TEMの明視野像から求めた。フィブリルの破断したクレーズを選択し、穴の開いた部分、フィブリルが存在し配向している部分、未変形のフィルムを一枚のネガに納める。ネガは現像後、スキャナーで読み取り、画像解析を行なった。Lauterwasserら²⁾によって確立された手法で、それぞれの部分の質量密度を光学密度に換算（ネガフィルムにおけるそれぞれの部分の黒化度を測定する）して、次式にしたがってフィブリルの体積分率を求めた。

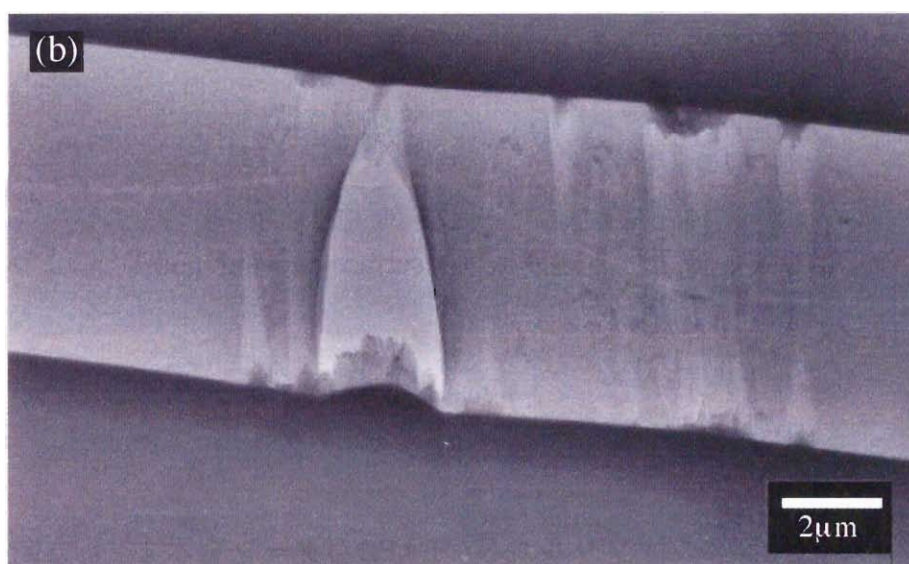
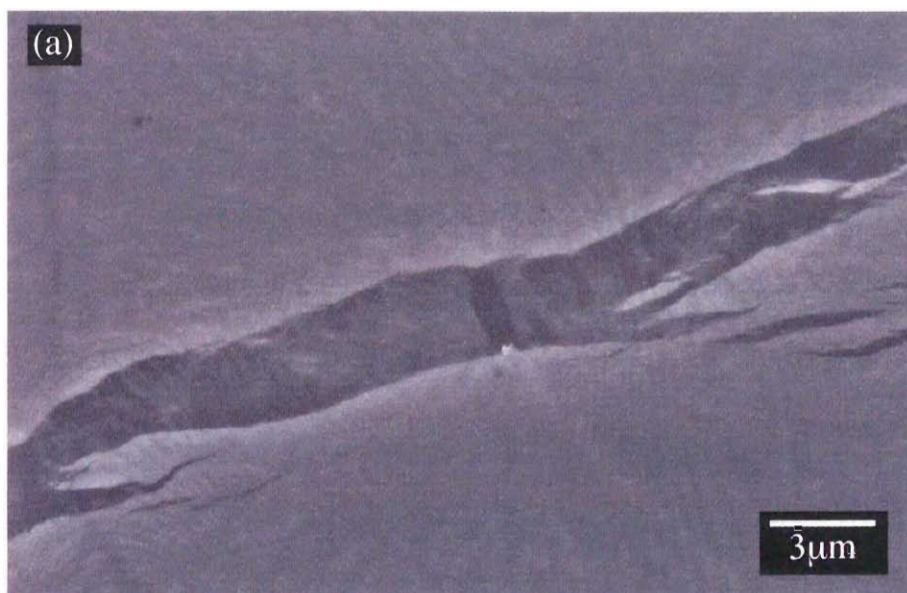


Fig.6. TEM micrograph of fibrils breakdown
(a) in PP and (b) in PS.

$$v_f = 1 - \frac{\ln(\phi_{\text{craze}} / \phi_{\text{film}})}{\ln(\phi_{\text{hole}} / \phi_{\text{film}})} \quad (1)$$

ここで ϕ の添字は、ネガフィルムのそれぞれの部分を示す。

PPのクレーズには網目状になった部分と規則的な配列の部分の異なった2つのフィブリルの部分が観察された。それぞれの部分について体積分率を求めた。規則的な配列の部分では、 $v_f = 0.22$ 、網目状の部分では $v_f = 0.4$ となった。しかし、網目状の部分は、規則的な配列の部分に比べて少なく、フィブリルの平均の体積分率に与える影響は小さい。しかし、フィブリルの素となる物質が異なる可能性があることは既に示唆したとおりである。

クレーズの先端、界面付近、中央部のそれぞれの部分で光学密度を測定し、 v_f を求めると、それぞれの部分のフィブリルの v_f は、どの部分もほぼ同じ値を示した。したがってPPのクレーズ内部のフィブリルは、クリープにより伸張しているのではなく、表面引き込み機構 (surface drawing model) により成長していると確認できる。

2.3.3. 小角電子線回折

Fig.7.にクレーズ内部のフィブリルからのLAEDパターンを示す。 s_x 方向の長いストリークがフィブリル散乱、 s_y 方向の短いストリークがクレーズ界面の全反射である。フィブリルの形状や構造の情報はフィブリル散乱に含まれている。そのため、 s_y 方向に幅をもったスリットで s_x 方向にフィブリル散乱をスキャンし、 s_x 方向の強度分布を求めた。Fig.8.にフィブリルの規則的な配列の部分 (□) からと網目状の部分 (○) からの小角電子線回折像の s_x 方向の散乱曲線を示す。

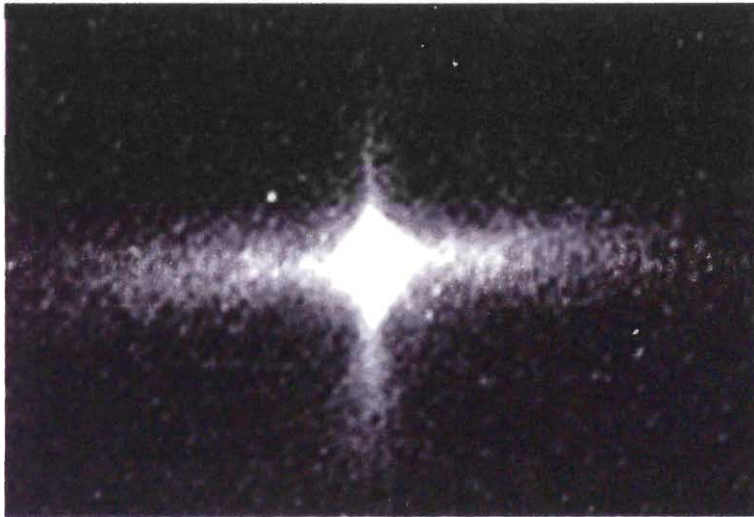


Fig. 7. A typical TEM micrograph of LEAD pattern from crazes in PP.

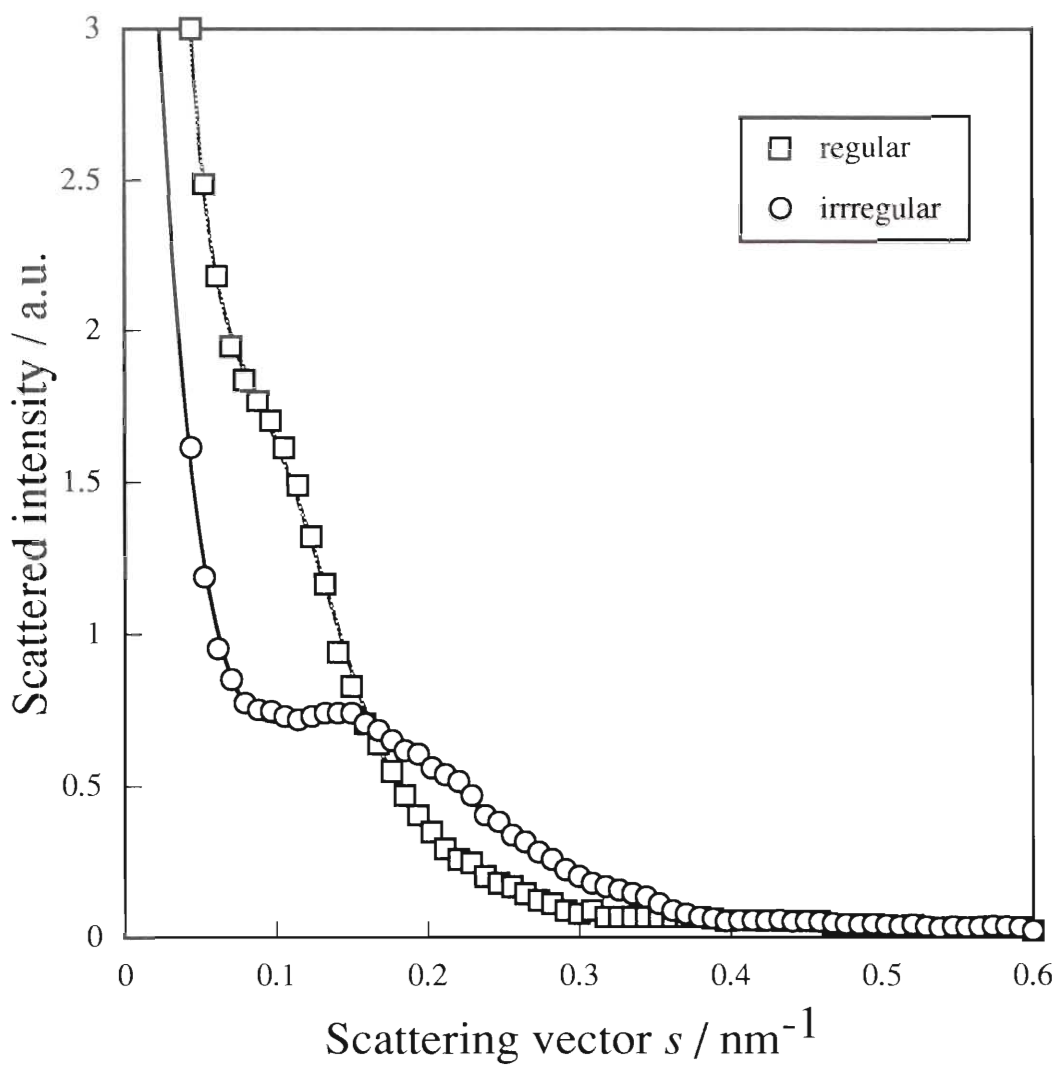


Fig. 8. A plot of the scattered intensity $I(s)$ vs. scattering vector s for the LAED pattern.

規則的配列の部分からは、ショルダーが観察された。網目状配列からはピークが観察された。共に、フィブリル間の干渉効果に基づく散乱と示唆される。

このようにして得られた散乱曲線は小角X線散乱でピンホールコリメーションで測定して得られたフィブリル散乱と同じなので、ParedesとFischer¹⁴⁾、Kramer¹⁵⁾が提案したPorod解析が適用できる。Porod解析は、散乱曲線のテールエンド部分に含まれているフィブリルの形状の情報を得ることができる。フィブリルとボイドの2成分系における総計分強度は、

$$Q = 2\pi \int_0^{\infty} s I(s) ds \quad (2)$$

で与えられる。ここで Q は、生じたフィブリルの総体積に依存した値である (Fig. 9.)。広角部分の散乱はPorod則¹⁶⁾に従うので、

$$I(s) = \frac{k_1}{s^3} \quad (3)$$

ここで k_1 はPorod定数と呼ばれフィブリルの比表面積に依存した値である (Fig. 10.)。

フィブリルの平均直径 D は、インバリエント Q 、Porod 定数 k_1 を用いて

$$D \equiv \frac{1}{\pi^3 (1 - v_f)} \frac{Q}{k_1} \quad (4)$$

で与えられる。フィブリルの平均間隔 D_0 は、

$$D_0 = \frac{D}{\sqrt{v_f}} \quad (5)$$

で与えられる。

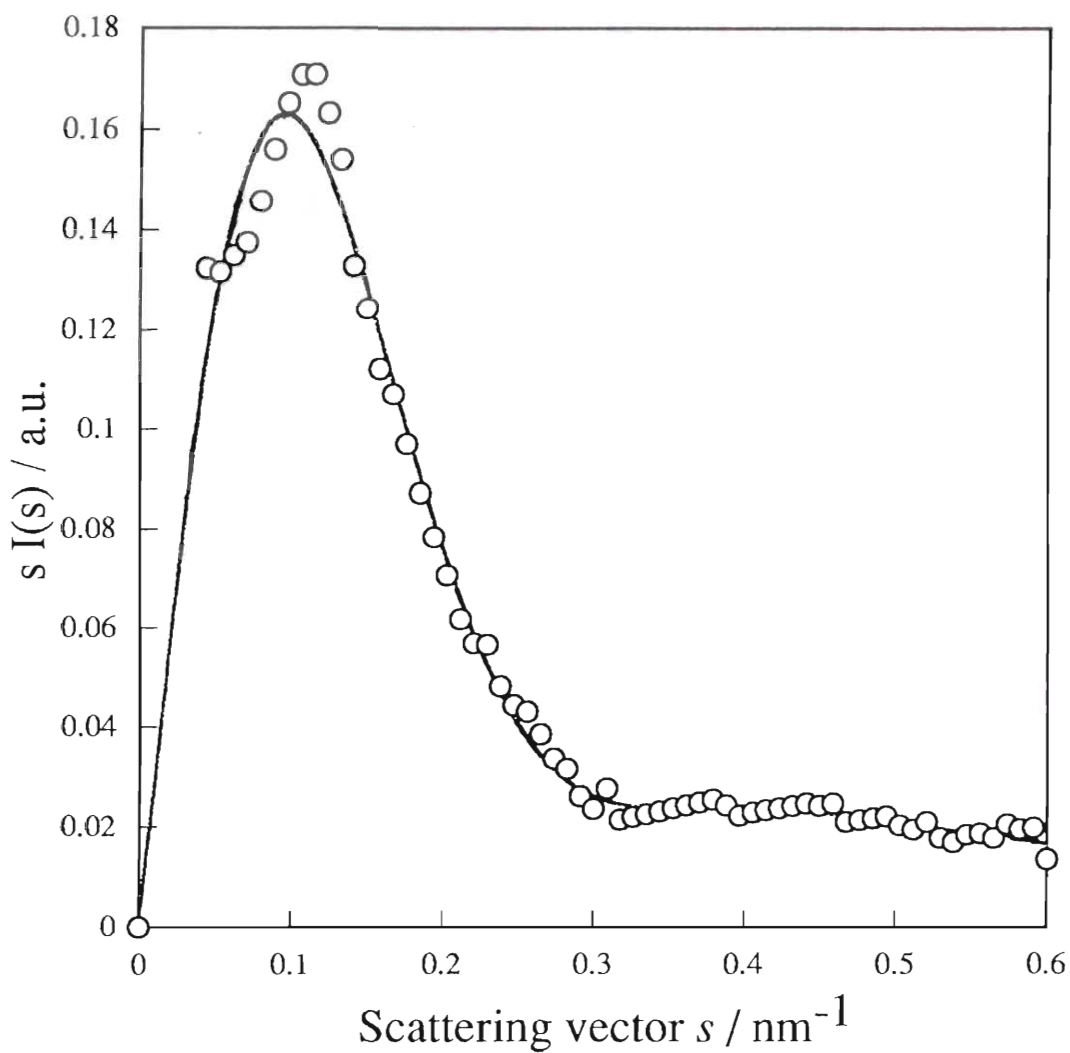


Fig. 9. Demonstration of determination of invariant Q from $sI(s)$ vs. s .

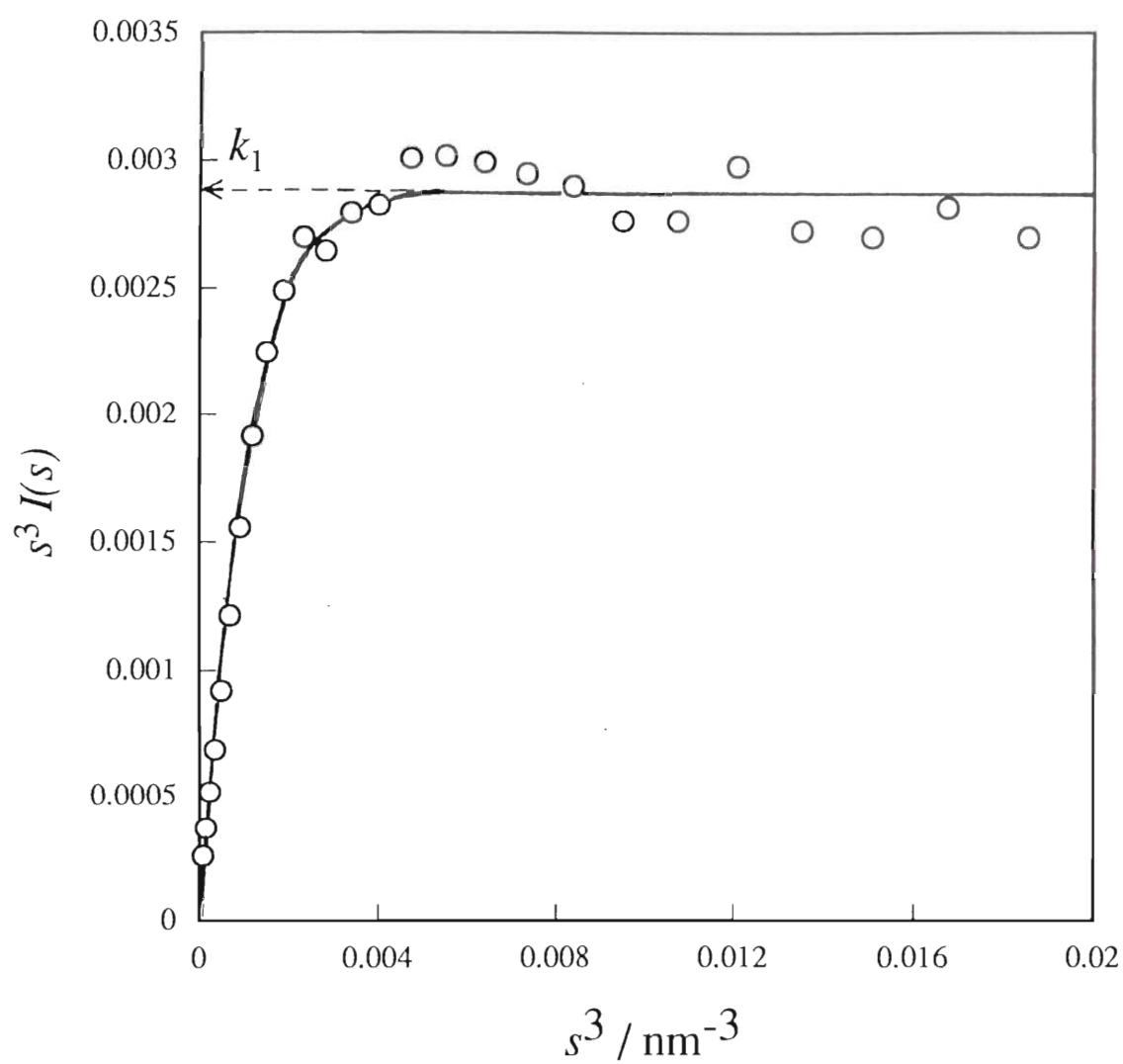


Fig. 10. A typical Porod plot.

Table 1. Mean fibri diameter D , mean fibril spacing D_0 and fibril volume fraction v_f for PP and PS.

	D /nm	D_0 /nm	v_f
PP	21	45	0.22
PS	25	41	0.2

Porod 解析の結果を Table 1 に示す。同時に測定した非晶性高分子の PS のフィブリル直径は $D = 25 \text{ nm}$ 、フィブリル間隔は $D_0 = 41 \text{ nm}$ となり結晶性高分子のフィブリルの形状が非晶性高分子のそれと大差ないことが確認された。しかし、前章の SAXS の結果と比較して今章の結果の方が約3倍ほど大きい。薄膜とバルク試料では実験条件が若干異なるとはいえ、銅グリッド法では、グリッド4 辺すべて固定されているので延伸方向してやれば、平面ひずみ状態になるので、バルクに状態を再現していると考えられる。ただし、Kramer は、非晶性高分子において膜圧が 150 nm 以下になるとバルクと違った挙動を示すと報告³⁾している。今回の膜圧は 160 nm でこの臨界値に近く、また結晶性高分子であることがなんらかの影響を与えていることは否定できない。しかし、条件が若干異なるとは言え、試料は平面ひずみ状態にあり、バルクの挙動に類似しているといつてよい。

2.3.4. 広角電子線回折

フィブリル内部の微結晶ならびに分子鎖の配向度を広角電子線回折により観察した。WAED 像は試料の電子線損傷を防ぐために短露光時間ですむ IP に記録した。

Fig.11. (a) に未変形領域からの、Fig. 11. (b) にクレーズ内のフィブリルからの広角電子線回折像を示す。試料の延伸方向は、 s_y 方向である。非変形領域からの WAED には、デバリーシェラー環が観察された。この部分では微細結晶が配向していないことを示している。これに対し、フィブリルからの WAED パターンには、明瞭な回折点と弧状の回折像が観察され、試料が s_y 方向つまり応力方向に微細結晶が配向していることを示している。PP の結晶形態は、 α 形態、斜方晶と知られており、結晶格子は、 $a = 6.25$ 、 $b = 20.96$ 、 $c = 6.50$ 、 $\beta = 99^\circ$ と確定している。格子面間隔 d は

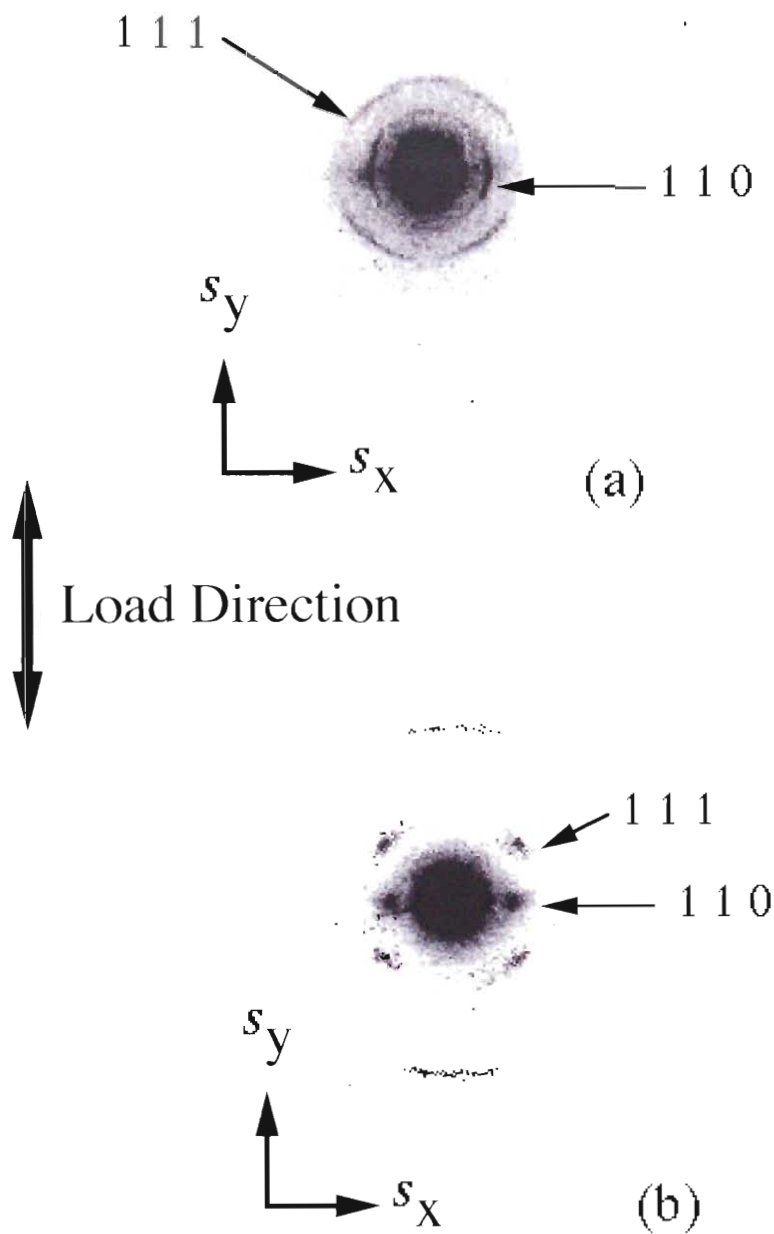


Fig. 11. Wide-Angle electron diffraction pattern from (a) undeformed region and (b) orientated fibrils region within the craze of PP .

$$\frac{1}{d^2} = \frac{1}{\sin \beta} \left(\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2 \sin \beta}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} - \frac{2hl \sin \beta}{ac} \right)$$

で、決定できる。これらの条件から、回折点の格子面指数を割り振った。赤道面の回折点は、 $(h, k, l) = (1\ 1\ 0)$ 、その上の弧状の回折点は、 $(h, k, l) = (1\ 1\ 1)$ と決定した。それぞれの回折点の大きさ、強さより、フィブリルを構成する微結晶が応力方向に配向していることが確認された。

2.4. まとめ

TEM 観察の結果、結晶性高分子のクレーズの微細構造は、非晶性高分子のそれに類似していることが確認できた。しかし、球晶が存在するために結晶性高分子のクレーズには1) 球晶界面に沿って成長、2) 球晶の弦方向に成長、3) 球晶の中心から成長の3形態があることがわかった。また、フィブリルの配列が、規則的な部分と網目状の部分が観察された。フィブリルの破断過程はクレーズ/バルク界面付近の破断であり、非晶性高分子の破断過程に類似している。これら結果より、結晶性高分子の脆性破壊機構が非晶性高分子の脆性破壊機構である表面引き込み機構と同一であると示唆される。クレーズ内部のフィブリルの構造は、非晶性高分子の PS のそれと大差がなかった。WAED の結果、フィブリルを構成する微結晶は応力方向に配向していることが確認された。

2.5. 参考文献

- 1) E. J. Kramer and L. L. Berger, *Adv. Polym. Sci.*, **91/92** 1 (1989).
- 2) B. D. Lauterwasser and E. J. Kramer, *Phil. Mag.*, **A39**, 469 (1979)
- 3) T. Chan, A. M. Donald and E. J. Kramer, *J. Mater. Sci.*, **16**, 676 (1981).
- 4) A. C. M. Yang and E. J. Kramer, *J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed.*, **23**, 1353 (1985).
- 5) L. L. Berger, D. J. Buckley and E. J. Kramer, *J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed.*, **25**, 1679 (1987).
- 6) I. Narisawa and M. Ishikawa, *Adv. Polym. Sci.*, **91/92** 353 (1989).
- 7) A. Peterlin, *J. Macromol. Sci-Phys.*, **B19**, 401 (1981).
- 8) D. E. Morel and D. T. Grubb, *Polymer*, **25**, 417 (1984).
- 9) C. J. G. Plummer and H. H. Kausch, *Polymer*, **34**, 305 (1993).
- 10) G. I. Taylor, *Proc. Roy. Soc.*, **A210**, 192 (1950).
- 11) P. G. Saffman and G. I. Taylor, *ibid.* **A245**, 312 (1958).
- 12) A. S. Argon and M. M. Salama, *Phil. Mag.*, **36**, 1217 (1977).
- 13) E. J. Kramer, *Adv. Polym. Sci., Crazing in Polymers*, **52/53**, H. H. Kausch (Ed), Springer-Verlag (1983) p.1.
- 14) E. Paredes and E. W. Fischer, *Makromol. Chem.*, **180**, 2707 (1979).
- 15) H. R. Brown and E. J. Kramer, *J. Macromol. Sci. Phys.*, **B19**, 487 (1981).
- 16) G. Porod, *Kolloid.Z.*, **125**, 51, (1952).

3. 小角X線散乱によるクレーズパラメータの算出

3.1. 序論

種々の高分子の破壊時において成長するクレーズの構造は、他の物質、金属やセラミックスに観察されるような単純なクラック（割れ目）とは、本質的に異なっている。クレーズは、ポイドマトリックスに埋め込まれた繊維状組織で成り立っており、繊維状組織は対面のクレーズ／バルク界面を連結している¹⁾。この点が単純な割れ目（何もない空間）をもつクラックと異なる。よって、クレーズ構造は負荷を支えることができ、高分子の巨視的破壊の核になる。それ故、クレーズの構造ならびにその破壊時の経時変化を解明することは、高分子の破壊のメカニズムを幅広く理解するために非常に重要である。高分子のクレーズを特徴付けるいろいろなパラメータの中で、クレーズ内のフィブリルの体積分率 v_f が最も重要である。 v_f は高分子の分子鎖の特性に関連付けることができる。例えば、Kambour²⁾やBergerの提案したフィブリルの伸張率から絡み合い点間の高分子鎖の最大伸張率に関連づけることができる。

体積分率 v_f を測定するためのいろいろな方法が提案された。Kambour²⁾は適切な反射角から決定されるクレーズの屈折率を用いた。Doyle³⁾は、熱処理してしぼませたクレーズの破壊表面における屈折率の光学測定により得られた厚さと元の状態の厚さからフィブリルの体積分率を求めた。Lauterwasser, Kramer⁴⁾やBrown⁵⁾は、薄膜に生じたクレーズの観察より得られた明視野像の質量厚さから体積分率を求めた。Dettenmaier⁶⁾はクレーズ試料の密度測定を小角X線散乱の絶対強度と組み合わせて体積分率を求めた。この方法では、クレーズの生じた試料と元の試料の間に大きな密度差がある場合の違いに役立つ。この章では、試料の伸張量の測定と小角X線散乱の絶対強度測定を組み合わせ、フィブリルの体積分率 v_f を決定する新規な方法を提案する。

3.2. 理論

3.2.1. 新規な体積分率の測定法

ビーム幅 a の平行 X 線ビームを厚さ t のクレーズの生じた試料に照射する。クレーズは Brown らによって示されたようにボイドの平板に埋め込まれた方向と平行な方向に一軸配向したフィブリルを有すると考えられる。フィブリルの電子密度の自己相関関数は円柱対称と考えられるので、散乱強度は、電子を単位して、 $i(s_r, s_z)$ と書くことができる。ここで、 s_r 、 s_z はそれぞれ散乱ベクトル s の半径方向と軸方向の成分である。散乱ベクトル s は、 $|s| = (2 \sin \theta) / \lambda$ あり、 λ は波長、 θ は散乱角の $1/2$ である。 $i(s_r, s_z)$ の赤道方向における成分 $i(s_z)$ は

$$i_p(s_r) = \int_{-\infty}^{\infty} i(s_r, s_z) ds_z \quad (1)$$

散乱体のインバリエント Q は電子単位で

$$Q = \int_0^{\infty} 2\pi s_r i_p(s_r) ds_r \quad (2)$$

により計算できる。ボイドとクレーズ間のなめらかな界面を持つ 2 成分系と考えると、インバリエント Q は、

$$Q = (\Delta \rho)^2 V_{cr} v_f (1 - v_f) \quad (3)$$

によりクレーズ内部のフィブリルの体積分率 v_f と関係づけることができる^{7,8)}。ここで $\Delta \rho$ はボイドとフィブリルの電子密度の差、 V_{cr} はクレーズの照射領域の体積である。

脆性破壊を取り扱うため、クレーズの外側の延性変形は無視でき、クレーズ発生後の試料自身の伸張はクレーズ内部のボイドの形成にすべて転化されたと仮定した。照射域のボイドの体積とボイドの増加が等しいものとする、 $V_{cr}(1 - v_f) = a t \delta$ の関係が得られる。ここで δ はクレーズ形成による試料の延

伸量である。(3)式にこの関係を代入すると、

$$Q = (\Delta\rho)^2 v_f a t \delta \quad (4)$$

が得られる。スリット光学系の実験により得られるスメアーされた散乱強度 $I(s_r)$ は、検出器平面における x_3 -軸、または子午線方向に沿った積分強度である。小角散乱において、 s_z は

$$s_z = (2 \sin \theta) / \lambda \approx x_3 / (\lambda R) \quad (5)$$

と近似できる。ここで R は、試料-検出器間距離である。ゆえに絶対強度で表わした $I(s_r)$ は、

$$\tilde{I}(s) = A_e^2 \int_{-\infty}^{\infty} i(s_r, x_3) dx_3 = A_e^2 \int_{-\infty}^{\infty} i(s_r, s_z) ds_z = A_e^2 \lambda R i_p(s_r) \quad (6)$$

で与えられる。ここで A_e は電子の散乱振幅で

$$A_e = r_e^2 P / R \quad (7)$$

で与えられる。

偏光因子は小角散乱のため無視できる。 r_e は電子の古典半径、 P は入射ビームの強度である。 $i_p(s_r)$ で表わされた(2)式で定義された実験的に求まるインバリアント $\tilde{Q}$ は、理論的なインバリアント Q と次式で関連付けられる。

$$\tilde{Q} = \frac{r_e^2 \lambda P}{R} \cdot Q \quad (8)$$

(4)式と(8)式を組み合わせ、

$$v_f = \frac{R}{r_e^2 \lambda \cdot \Sigma P \cdot (\Delta\rho)^2 t} \cdot \frac{\tilde{Q}}{\delta} \quad (9)$$

を得る。ここで ΣP は、試料面における入射ビームの単位長さ当たりの強度を表わす。散乱強度と入射ビームは、同じ検出器状態で測定すれば、計数効率や検出器のスリット幅またはチャンネル幅は相殺される。

電子密度の差や装置定数は既知であるから、(9)式は、実験により求めた Q と試料長さの延伸量 δ から、クレーズ内のフィブリルの体積分率 v_f を評価することが可能であることを示している。

δ 、 ΣP 、 $I(s)$ を決定するためのいくつかの助言は、正確に実験状況を一致させるのに役立つ。第一に上では、試料の長さに寄与しているクレーズは、すべて測定された散乱に寄与すると仮定した。しかしながら、実際にはすべてのクレーズが試料の長さの増加に寄与するが、すべてのクレーズがビーム照射領域内に存在するわけでないので、散乱に寄与するクレーズは一部分である。ここでは、特に2つの典型的な状態を考える。

状態 1: Fig.12. (a) に示されるように、試料の長さが試料平面において入射ビームより長く、延伸装置のチャック間に均一に生じる場合。このような場合、(9)式に代入すべき δ の値は、長さの補正因子 $k_s = (\text{試料平面における入射ビームの有効長}) / (\text{チャック間の試料の長さ})$ によって延伸装置のクロスヘッドの移動量を補正し、試料の総変形量を換算する必要がある。

状態 2: Fig.12. (b) に示されるように、クレーズの発生領域がノッチのような応力集中体によって局所化して、入射ビームがクレーズ発生領域に比べて充分大きい場合。このような場合、発生したクレーズすべてが検出器平面で測定される散乱に寄与するため、 δ は試料の延伸量を補正することなく計算に使用できる。第2に、たいていのスリットカメラの小角X線散乱において、入射X線は平行ビームではなく、Fig.12. (a) に図示するようにスリットの長軸方向に沿って発散している^{9,10)}。試料平面における単位長さ当たりの入射ビーム強度

ΣP は、検出器平面におけるそれと同じでないことは重要である。後者は、検出器平面での適切な方法により実験的に正確に測定することができる。ゆえに、 ΣP の値は補正因子 $k_{\Sigma P} = (\text{検出器平面における入射ビームの有効長}) / (\text{試料平面における入射ビームの有効長})$ により求められる。この因子は入射ビームのプロファイルを実際に測定するか、または系の幾何学的考慮によって簡単に評価することができる。最後に上記の誘導は、検出器の窓が x_3 -軸に沿って発散

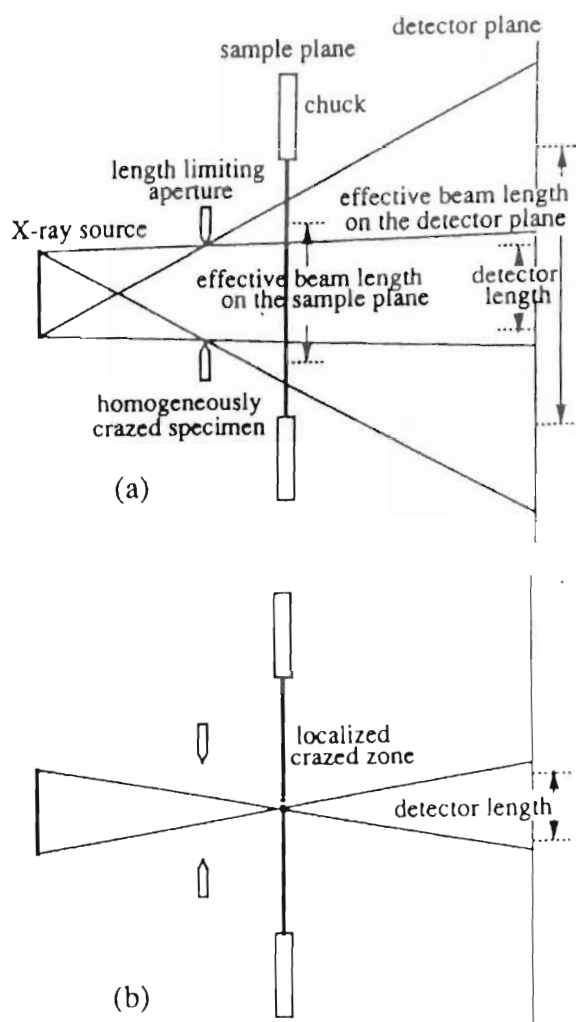


Fig. 12. Geometry of slit-collimated small-angle x-ray scattering camera equipped with tensile mechanism with (a) homogeneously crazed specimen and (b) specimen with localized crazes.

する散乱すべてを受け取るのに十分に長いと仮定した。

状態 1: インバリアント Q を得るための補正因子は $k_Q = (\text{検出器平面における入射ビームの有効長}) / (\text{位置敏感型比例計数管 (PSPC) の窓の幅または検出器のスリット長})$ である。

状態 2: この場合も同様で、Fig.12. (b) に図示するように X 線源の大きさとクレーズの発生領域が局所化がしているので、十分な大きさをもったクレーズからの散乱を検出器平面で得ることができる。インバリアント Q を得るための補正因子は $k_Q = (\text{検出器平面におけるビーム像の長さ}) / (\text{PSPC の窓の幅または検出器のスリット長さ})$ である。留意点は試料上におけるビームの有効長や検出器平面は、スリット長さやチャック間距離が関係していないので、補正因子 k_δ 、 $k_{\Sigma P}$ は相殺される。

3.2.2. フィブリルパラメータの算出方法

Fig.13. にクレーズ構造の理想のモデルを示す⁷⁾。クレーズは厚さ l のボイドの平板に埋め込まれた長さ l 、直径 D の円筒状のフィブリルの集合体として表わすことができる。このモデルは、ほぼすべてのフィブリルがクレーズ表面に対し、ほぼ垂直に配向している数多くの透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察の結果により提案された。

このような散乱体からの散乱では、内部構造に関する情報はフィブリルの軸方向に対して垂直方向にしか現われない。フィブリル・ボイド構造というような電子密度の差がはっきり現われ、散乱体の表面が滑らかと想定される場合は、フィブリルの散乱強度のみを考慮すれば良い。このような 2 成分系からの散乱の積分強度は、

$$\begin{aligned} Q &= 2\pi \int_0^\infty s I(s) ds \\ &= (\Delta\rho)^2 v_f (1 - v_f) Al \end{aligned} \quad (1)$$

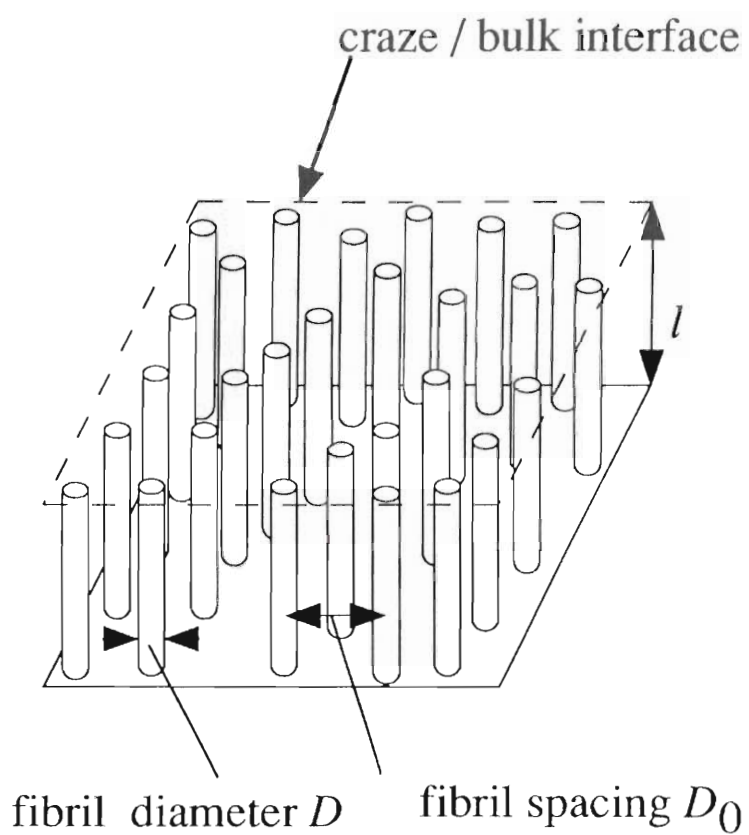


Fig. 13. Schematic drawing of ideal craze/fibril structure model.

で与えられる。また、インバリエント Q は、上式から分かるように散乱に寄与したフィブリルの総体積に依存した量である。Fig.5.に示す曲線で囲まれた部分がそれに一致する。

クレーズのフィブリル散乱は、十分広角側では、Porod則¹¹⁾に従う。無配向粒子系からのPorod則は、散乱ベクトル s の s^{-4} に比例する。スリット光学系で測定した1軸配向系からの散乱は、 s^{-3} に比例する。フィブリル間の干渉効果は、広角部分で減少している。フィブリル散乱の広角部分では、散乱強度は

$$I(s) = \frac{(\Delta\rho)^2 v_f A l \langle D \rangle}{(\pi s)^3 \langle D^2 \rangle} = \frac{k_1}{s^3} \quad (2)$$

となる。広角部の一定部分を $s^3 = 0$ に外挿した値がPorod定数 k_1 となる (Fig. 16.)。

(1) 式を(2) 式に代入して、フィブリルの平均直径 $D = \langle D^2 \rangle / \langle D \rangle$ について解くと

$$D \equiv \frac{\langle D^2 \rangle}{\langle D \rangle} = \frac{1}{\pi (1 - v_f)} \frac{Q}{k_1} \quad (3)$$

となり、フィブリル散乱のインバリエント Q 、Porod定数 k_1 を求めることによりフィブリルの平均直径を求めることができる。また、フィブリルの平均間隔は、ファントムフィブリル理論より

$$D_0 = \frac{D}{\sqrt{v_f}} \quad (4)$$

で与えられる。

3.3. 実験

試料は、和光純薬製のアタクチックポリスチレン (APS) を使用した。分子量

はゲルパーミゲーションクロマトグラフにより $M = 223000$ と決定した。APS は 230°C 、 $100\text{kgf}/\text{cm}^2$ でホットプレスし、厚さ 1 mm のシートに加工した。延伸試料は長さ 60 mm 、幅 15 mm の短冊状に切り出した。小角 X 線散乱測定には Kratky-U スリットカメラを用いた。ビームライン上に延伸装置を取り付け、試料の延伸方向をスリットの長軸方向と同方向にし、破壊に伴って生じるクレーズのフィブリル散乱を実時間測定した。検出器には 1 次元位置敏感型比例計数管を使用した。リガク製の X 線管球 CuK_{α} 線源を 40 KV 、 50 mA で使用し、X 線は Ni ホイルで K_{β} 線を取り除き単色化した。延伸試料は、温度制御された試料室内で 50°C で延伸、測定した。入射 X 線の強度は分子量が既知である標準試料のポリスチレンのシクロヘキサン溶液を 35°C 、 θ 温度で測定し溶液の過剰散乱から校正した。試料の延伸速度は $3\mu\text{ m}/\text{min}$ でひずみ率 $8 \times 10^{-5}/\text{s}$ となる。元のチャック間距離は 3.8 cm である。散乱強度の測定はインターバル 200 秒で連続的に測定し、クレーズの発生、成長を実時間でモニターした。十分にクレーズが発生したところで延伸を止めフィブリル散乱を統計的に十分な状態まで測定した。

3.3. 結果と考察

Fig.14. の上の実践の曲線は、SAXS測定の間、観察された負荷と伸張量の関係を表わしている。フックの法則は、約 $150\mu\text{ m}$ の延伸量まで成立しているが、非晶性高分子のため降伏するとフックの法則からの逸脱が観察される。定期的に測定された SAXS 強度を、クレーズの成長の開始の判定に用いることができる。非延伸の試料に観察される散乱を、測定で得られた散乱からバックグラウンドとして差し引くことにより、クレーズ単独の過剰散乱を得た。

過剰散乱のインバリアント Q は、 $s = 0.028\text{ nm}^{-1}$ 以下の積分強度を (2) 式により求めた。その結果を、Fig.14. に示したオープンサークルが、試料の延伸に対する Q の変化である。過剰散乱は延伸量が $150\mu\text{ m}$ に達するまでは観察されず、試料の伸張がこの点を上回るとき、過剰散乱は、クレーズの形成のため上昇し始める。過剰散乱のない範囲では、フックの弾性に従っている。過剰散乱の増加

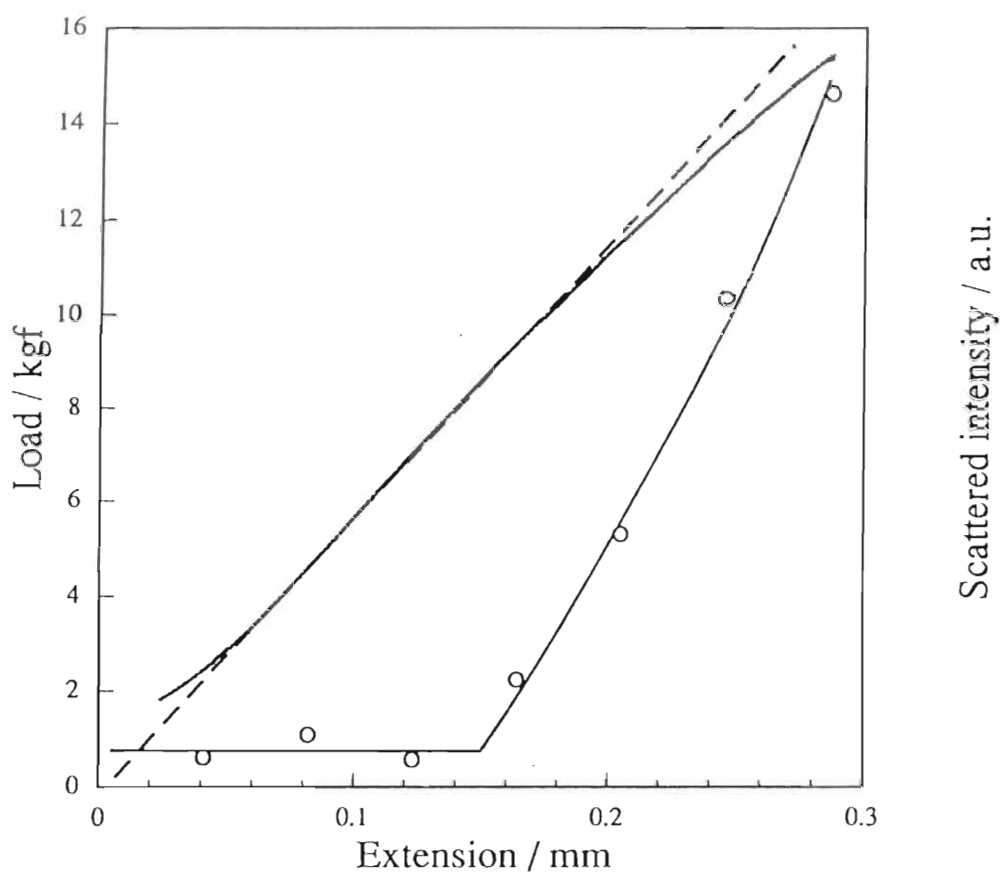


Fig. 14. Load - extension curve (solid line) for polystyrene at 50 C°, and semi-total excess SAXS intensity measured during extension (open circles).

は、負荷-伸張曲線が線形領域から逸脱をしている点から増加し始めている。この線形性からずれてくる点がクレーズの発生・成長開始点と示唆される。試料中のフックの法則にしたがう弾性成分は、小さい延伸領域でFig. 14. の中で点線で示したように、直線性を示すと仮定する。さらに、残りの塑性が、クレーズの形成によるものと仮定する。これらの仮定は、ガラス転移温度以下の高分子材料の脆性破壊に対して合理的だとみなせる。その妥当性は破壊後、非クレーズ部分の寸法と形状が完全に回復することにより確認できる。Fig.14. に示したような幾何学的考察により、チャック間の試料の総延伸量の弾性成分は $17.4\mu\text{m}$ と導ける。Fig.15. は、Fig.14. 中の積分強度を測定した試料の最大延伸時における散乱曲線を示す。クレーズを形成する前の散乱をバックグラウンドとして差し引いた。非晶性高分子に典型的な配向したフィブリルに起因した極大が観察された。(2) 式における積分範囲は ∞ までであるため、積分強度の正確な評価には散乱曲線のテールエンドの知見を必要とする。滑らかな表面をもつ 1 軸配向した棒状物質の場合、Porod 則は $I(s) = k_1/s^3$ に従うことが示されている¹²⁾。 s^3 に対して $s^3 I(s)$ をプロットした Fig.16. の場合、 $s > s^* = 0.0028\text{ nm}^{-1}$ 以降で Porod 則が成り立つ。Porod 則が成立する領域から Porod 定数 k_1 を求めることが可能であり、Porod 定数 k_1 を用いていることにより、 $s > s^*$ における積分強度値は $2\pi k_1/s^*$ で与えられる。 $s < s^*$ では Fig.17. に示すようなグラフの曲線部分に囲まれた面積から積分強度を求めることができる。このようにして求めたそれぞれの積分強度から補正因子で修正後、インバリアント Q は、 $Q = 4.96 \times 10^{11}$ となった。入射ビーム強度 ΣP は、 1.8×10^4 、試料の厚さは $9.62 \times 10^{-2}\text{cm}$ 、1 次元位置敏感型比例計数管の窓の大きさは 1.0cm 、電子密度の差 $\Delta \rho$ は $3.25 \times 10^{23}\text{ cm}^{-3}$ 、試料検出器間距離は 53.7 cm 、古典電子半径 $r_e = 2.82 \times 10^{-13}\text{ cm}$ 、X線の波長は $1.54 \times 10^{-8}\text{ cm}$ である。今回の v_f の測定結果とこれまでの手法による結果をTable.2に示す。屈折率の測定により求められた Kambour の値²⁾ が過大に評価されていると示唆されるが、他の値は、 $v_f = 0.21 - 0.30$ に集中しており今回の測定結果と良い一致を示している。したがって今回

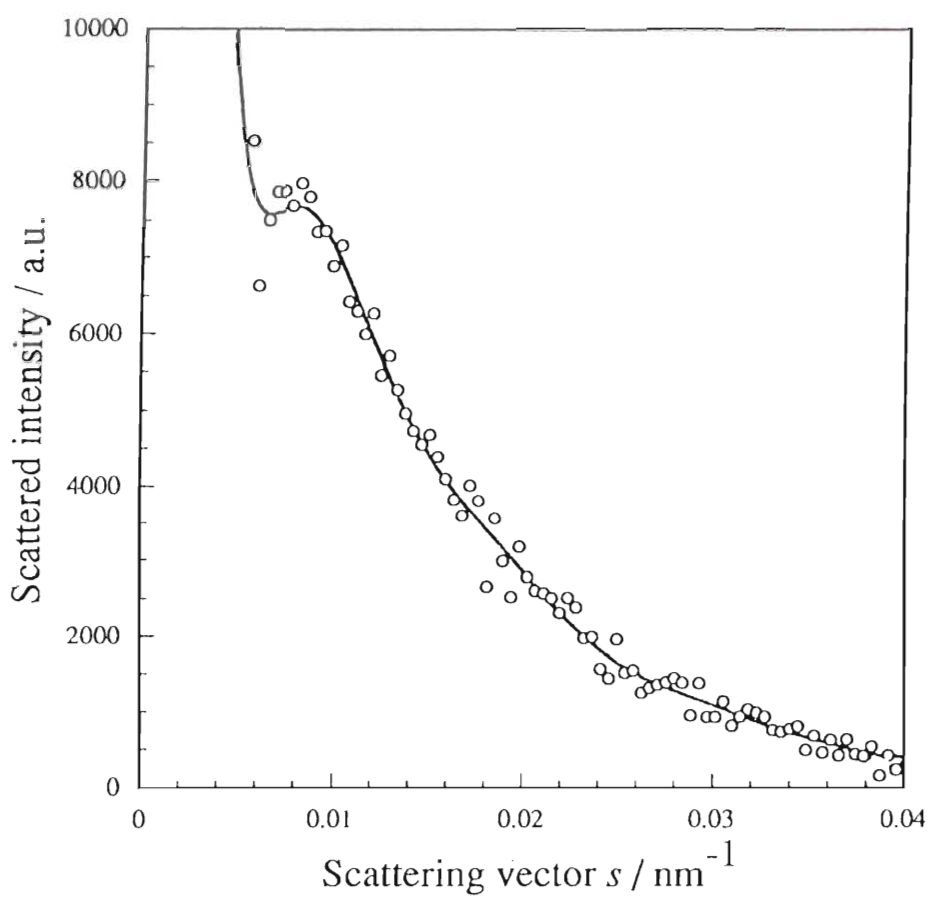


Fig. 15. Excess scattered intensity from crazed polystyrene at 50 C°.

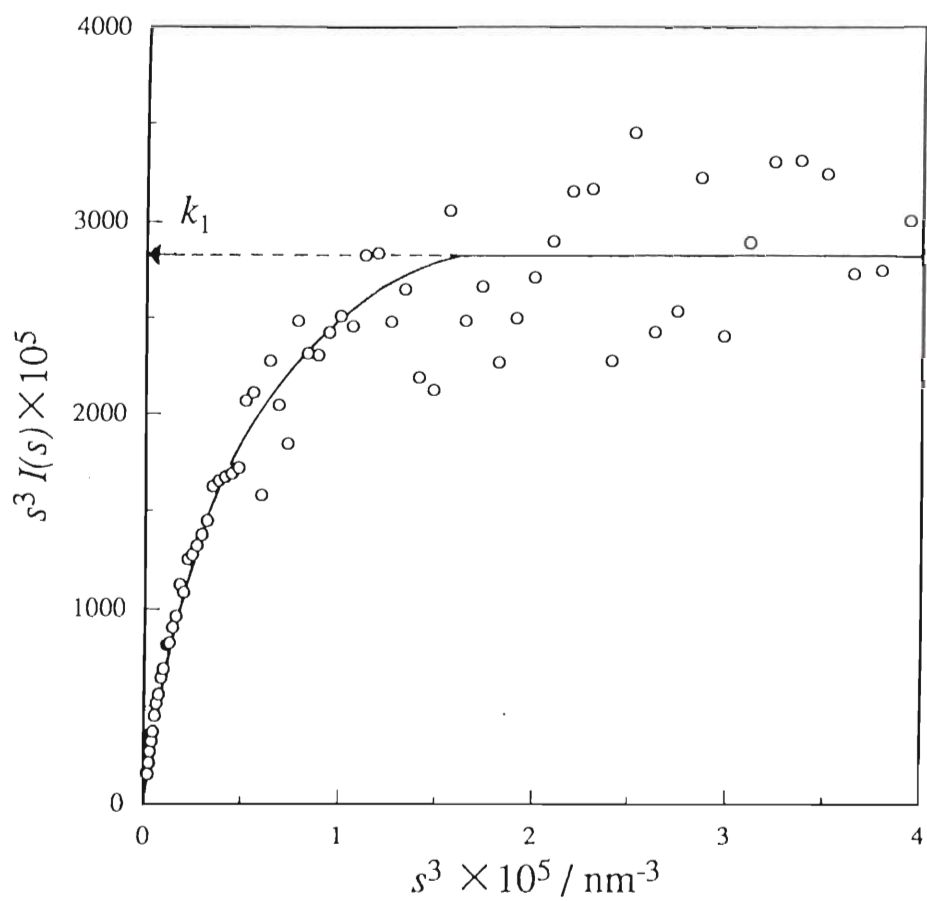


Fig. 16. Porod plot for the same data as in Fig.15. for determination of Porod constant k_1 .

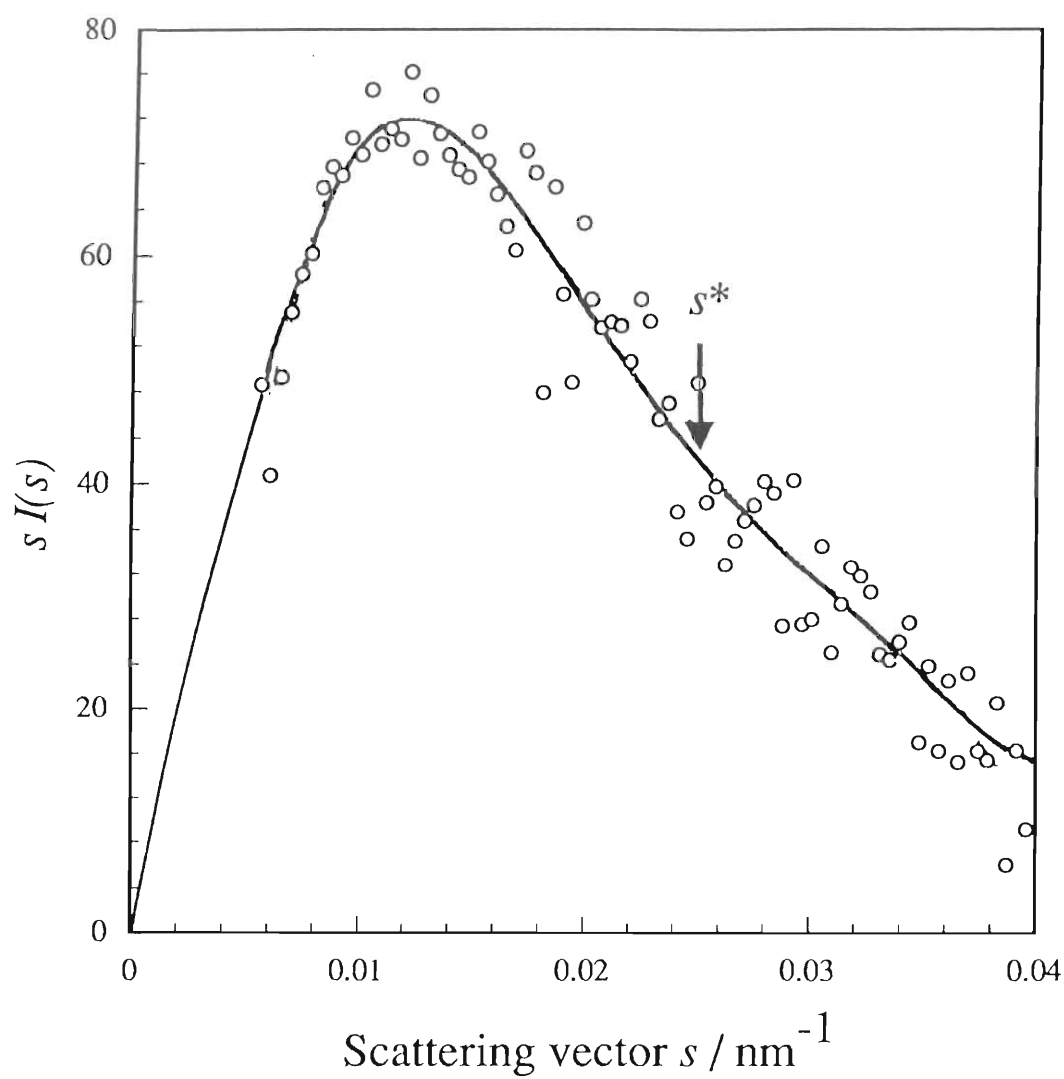


Fig. 17. Determination of invariant Q .

Table. 2. Fibril volume fraction v_f in crazes observed for polystyrene by various investigations.

method and investigator	fibril volume fraction v_f
this work	0.26
refractive indices by Kambour ²⁾	0.26
level differences on the fracture surface by Doyle ³⁾	0.30
mass thickness contrast in TEM by Lauterwasser et al ⁴⁾	0.27
the same method as above by Brown ⁵⁾	0.24±0.03
the same method as above by Donald et al ¹²⁾	0.26
the same method as above by Yang et al ¹³⁾	0.25

の測定結果である体積分率 $v_f = 0.26$ がこれまでの手法の結果と遜色無く、この章で提案された新規の体積分率測定方法は妥当であると判断した。

3.4. まとめ

今回、SAXS の絶対強度を利用したフィブリルの体積分率を求める測定法を提案した。この方法に従って求めたPSの体積分率は、従来の研究より求められた体積分率とよく一致しており、今回、提案した新規の体積分率測定法は妥当であり、他の高分子にも適用できる。

3.5. 参考文献

- 1) E. J. Kramer and L. L. Berger, *Adv. Polym. Sci.*, **91/92**, 1, (1990).
- 2) R. P. Kamber, *J. Polym. Sci.*, **A2**, 4159 (1964).
- 3) M. J. Doyle, *J. Mater. Sci.*, **8**, 1185 (1973).
- 4) B. D. Lauterwasser and E. J. Kramer, *Phil. Mag.*, **39**, 469 (1979).
- 5) H.R. Brown, *J. Mater. Sci.*, **14**, 237 (1979).
- 6) M. Dettenmaier, *Adv. Polym. Sci.*, **52/53**, 57, (1983).
- 7) H. R. Brown and E. J. Kramer, *J. Macromol. Sci.-Phys.*, **B19** 487 (1981).
- 8) E. Paredes and E. W. Fischer, *Makromol. Chem.*, **180**, 2707 (1979).
- 9) O. Kratky, *Small Angle X-ray Scattering*, Academic Press, New York London.
- 10) O. Kratky, I. Pilz and P. J. Schmitz, *J. Colloid and Interface Sci.*, **21**, 24 (1966).
- 11) G. Porod, *Kolloid-Z.* **124**. 83 (1951).
- 12) A. M. Donald and E. J. Kramer, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **20**, 899 (1982).
- 13) AC-M. Yang, E. J. Kramer, C. C. Kou, S. L. Phoenix, *Macromolecules*, **19**, 2020 (1986).

4. ポリプロピレンの脆性破壊に伴う微細構造の実時間小角X線散乱測定

4.1. 序論

高分子の脆性破壊に伴って生じるクレーズは、他の材料の破壊過程とは異なり、完全な割れ目であるクラックを生じる前にクレーズを生じる。このクレーズは単純な割れ目ではなく、応力方向に配向した繊維状組織であるフィブリルとその周りの空間であるボイドから成り立っている。クレーズが破壊の前駆体でありながら応力を担うことができるのは、クレーズ／バルク界面間に橋架けしたフィブリルが応力を支えているからである。このため、クレーズは、高分子の破壊過程において重要な役割を果たす。

クレーズが単なる割れ目ではないことは、Sauer^{1,2)}によって早くから指摘されていた。その後、Paredes と Fischer³⁾や Kramerら^{4,5)}により、透過型電子顕微鏡(TEM)や小角X線散乱(SAXS)を用いて、主に非晶性高分子に生じたクレーズについて詳しく研究が行なわれた。TEMは初期のクレーズの研究で数多く用いられている手法であり、クレーズの微細構造を研究するうえで非常に役立つ手法である。TEM観察では薄膜に生じたクレーズを直接観察でき、明視野像や回折像の解析からクレーズの構造を解明できる⁶⁻⁸⁾。

SAXSもまたTEM同様にクレーズの微細構造を研究するのに有益な方法である。SAXSにおいては、薄膜試料ではなくバルク試料について静的測定^{9,10)}ばかりでなく、それら試料の破壊の実時間測定などのダイナミックな測定¹¹⁻¹⁴⁾が可能である。

Kramer⁴⁾やBrownら¹⁵⁾は、詳細な研究により非晶性高分子の発生・成長機構の様式として、メニスカス不安定現象¹⁶⁻¹⁸⁾に基づいたモデルである表面引き込み機構を提唱した。このモデルでは、クレーズの生長は、引張り応力による負

の圧力により軟化した活性層（active zone）と呼ばれる薄層から絡み合った分子鎖がほどけてフィブリルに流れ込んでフィブリルが生長すると考える。

結晶性高分子においても非晶性高分子に見られるようなクレーズの特徴が、しばしば低温での結晶性高分子の延伸実験や、室温で配向した物質に観察された。しかし、結晶性高分子のマトリックスのモルフォロジーの複雑さやガラス転移点が室温以下であるため、破壊しても延性的な挙動を示すことが多いことから結晶性高分子ではクレーズが生じないと考えられてきた。しかしながら、結晶性高分子であってもガラス転移点以下で延伸すればクレーズを生じることがわかった。結晶性高分子の脆性破壊の機構についての研究は、Peterlin¹⁹⁾、成澤ら²⁰⁾やMorelら²¹⁾の先駆的な研究があるもののほとんど行なわれていない。本研究では、典型的な結晶性高分子であるポリプロピレンを用いて、ガラス転移点($T_g = -10^\circ\text{C}$)以下で延伸し、脆性破壊に伴って生じるクレーズの微細構造の経時変化を小角X線散乱の実時間測定により明らかにする。

4.2. 実験

4.2.1. 試料

試料は、昭和電工（株）より提供されたアイソタクチックポリプロピレン（以下PPと略す）（メソダイアッド 0.96）を使用した。135℃で溶媒にテトラリンを用いた固有粘度測定²²⁾により、試料の重量平均分子量 M_w は、223000と決定した。延伸用試料は、230℃、50気圧で厚さ1mmにホットプレスし、氷水中で急冷した。その後、長さ60mm、中央部幅10mmのダンベル型に切り抜き、中央部両側面に半径1mmの半円形のノッチを入れ、この部分にクレーズが集中するようにした。この急冷試料を試料Aと呼ぶことにする。またモルフォロジーの相違によるクレーズの破壊過程の変化を観察するために熱履歴のこととなる試料を作成した。試料Bでは、上記条件でホットプレス後、徐冷し2

時間 150 °C でアニールした。試料 C では、試料 B 同様に徐冷し、150 °C で4 時間アニールした。試料 D では、徐冷し 8 時間アニールした。各試料とも試料 A と同じダンベル型に切りだし、ノッチを入れた。

4.2.2. 小角 X 線散乱測定

小角 X 線散乱 (SAXS) 測定には Kratky - U スリットカメラを用いた。ビームライン上に延伸装置を取り付け、試料の延伸方向をスリットの長軸方向と同方向にし、破壊に伴って生じるクレーズのフィブリル散乱を実時間測定した。検出器には一次元位置敏感型比例計数管を使用した。光学系の概略を Fig. に示す。クレーズ内部にフィブリルが生じれば、その長軸は延伸方向と平行に配向しているため、クレーズ内部のフィブリル間の干渉効果に起因した散乱は、フィブリルに対して赤道方向、この場合は延伸方向に対して垂直に現われる。Fig.18. のように 1 次元位置敏感型比例計数管を配置しておけば、脆性破壊に伴って生じるフィブリル散乱を破壊の初期から最終段階まで測定することができる。X 線源には、リガク製の X 線管球 Cu K_α 線源を 40 kV、50 mA で使用し、X 線は Ni ホイルで K_β 線を取り除き単色化した。延伸試料は、温度制御された試料室内で -30 °C で延伸、測定した。試料の延伸速度は 3 μm/min でひずみ速度 8×10^{-5} /s となる。元のチャック間距離は 3.6 cm である。散乱強度の測定はインターバル 200 秒を 1 フレームとして連続的に測定し、クレーズの発生、成長を実時間でモニターした。入射 X 線の強度は、あらかじめ分子量が既知である標準試料のポリスチレンのシクロヘキサン溶液を 35 °C、 θ 温度で測定し溶液の過剰散乱から校正した。また、熱履歴の異なる試料についても同様に行った。

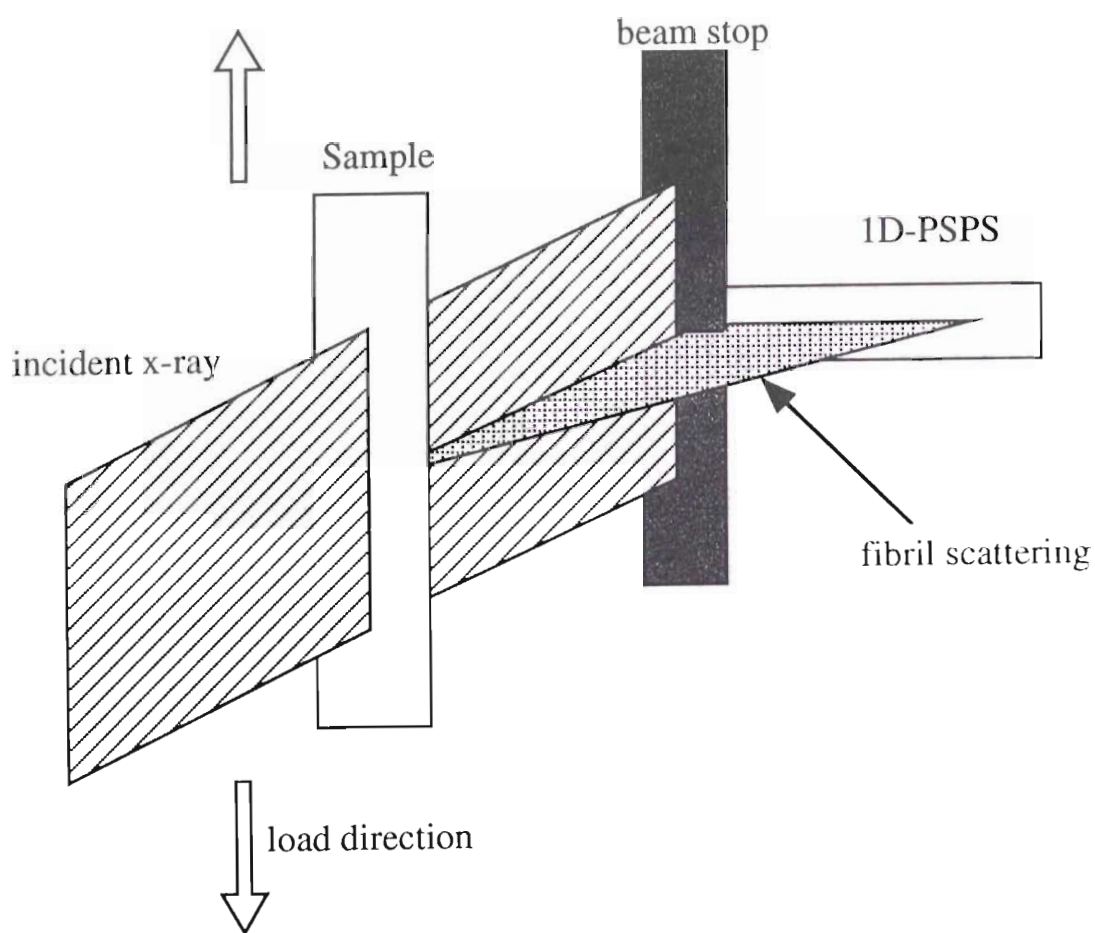


Fig. 18. Schematic drawing of the relation between the Kratky collimation and fibril scattering.

4.3. 結果と考察

4.3.1. 急冷試料の実時間測定

Fig.19.に試料Aの測定中における応力ひずみ (s-s) 曲線と試料中に生じた散乱体の総積分強度のひずみに対する変化を示す。試料の最大荷重の位置、降伏点は、試料の総積分強度が急激に上昇に転じる位置と一致しており、降伏点後にクレーズが形成されることが示唆される。この降伏点の位置における散乱をバックグラウンドとして差し引いて、クレーズからの過剰散乱を得た。

Fig.20.に降伏点以後の延伸量に対する散乱強度の経時変化を示す。散乱強度はひずみの増加と共に増大し、フィブリル間の干渉効果に伴う明瞭なピークが観察された。また、破壊過程においてピークの位置に変化が観察されなかったことから、フィブリル間の間隔は一定であることが確認された。

また、ピーク位置の Bragg 間隔から、モンテカルロ法により算出した格子モデルを用い、フィブリルの直径を求める Paredes の理論³⁾において、PSの場合の均一系の配列と比較して $D_{s_{max}}$ が4倍大きくなった。このことは、Fig.20.に示したフィブリルの散乱のピークの半値幅がPSに比べてブロードであり、フィブリルの直径の分布が広いためと考えられる。これは、結晶性高分子のフィブリルが、非晶相に起因する部分（非晶の絡み合いがほどけてフィブリルになる。）と結晶相に起因する部分（絡み合い点を維持しつつ、絡み合い点間分子鎖がほどけてフィブリルになる。）によるフィブリルの発生起源の違いが考えられる。

クレーズの形状を正しく評価するために、Paredes と Fischer³⁾、Kramer ら^{4,5)} が提案した散乱曲線の広角部分の解析より求めた Porod 定数を用いる Porod 解析を行なった。

クレーズからのフィブリル散乱は、十分広角側では、Porod 則²³⁾に従うので

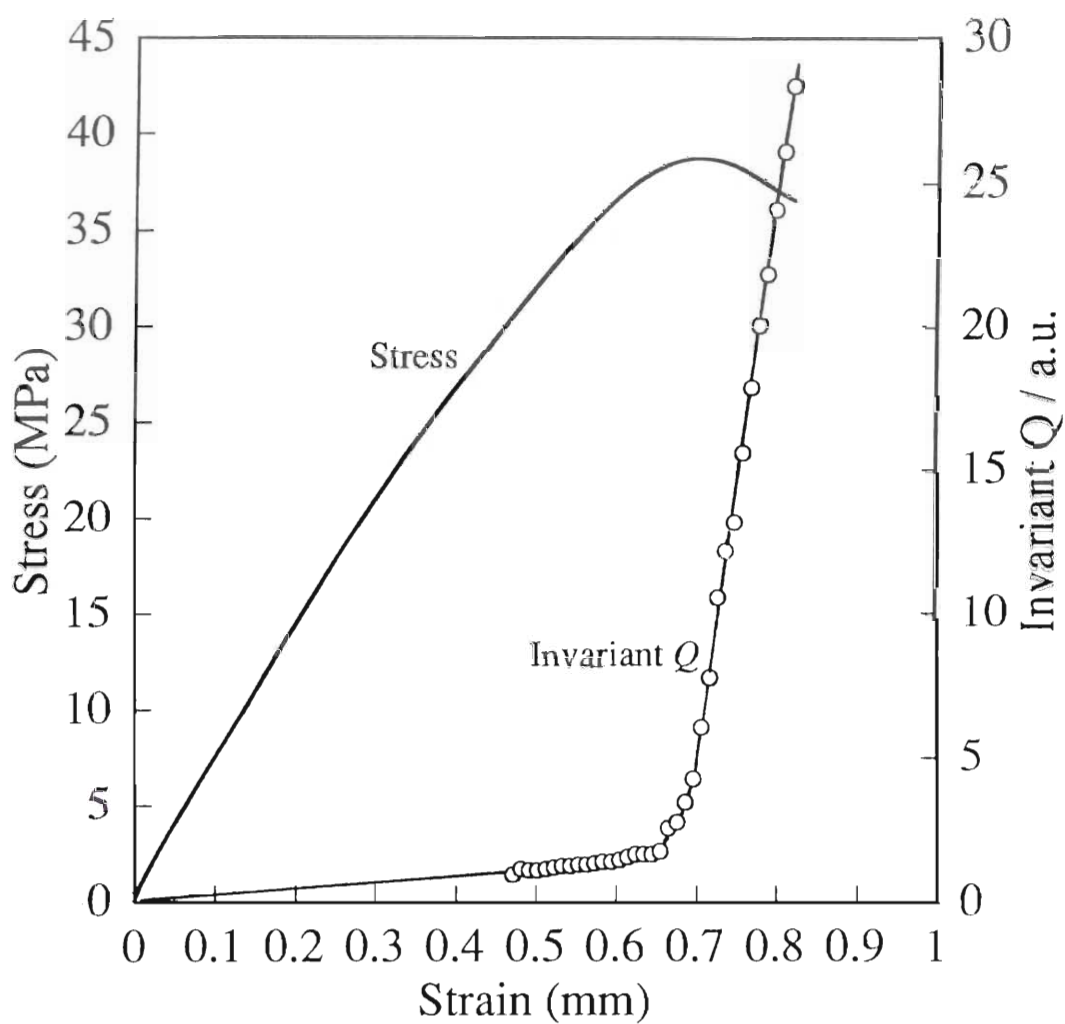


Fig. 19. Stress-strain curve (solid line) for polypropylene at -30 C° , and semi-total excess SAXS intensity measured during extension (open circle).

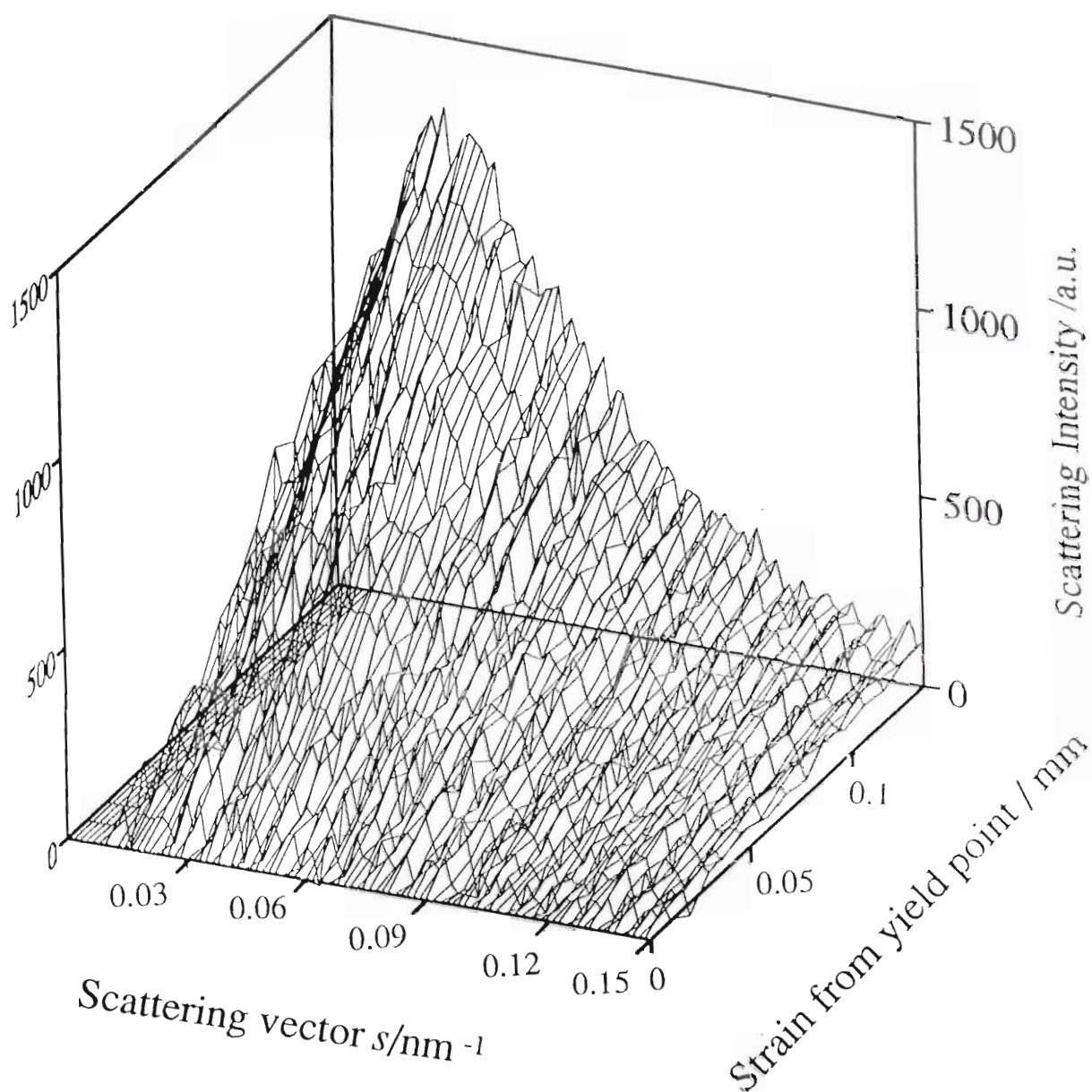


Fig. 20. Time-resolved SAXS profiles from fibrils within crazes observed sample A during brittle fracture at $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$.

$$I(s) = \frac{k_1}{s^3} \quad (1)$$

となり、Fig.21.に $s^3 I(s)$ に s^3 をプロットした典型的な Porod プロットを示す。広角部の一定部分を $s^3=0$ に外挿した値が Porod 定数 k_1 となる。また、散乱に寄与したフィブリルの総体積に依存した量であるインバリエント Q は、

$$Q = 2\pi \int_0^{\infty} s I(s) ds \quad (2)$$

で与えられ、 Q はフィブリルの体積に依存した量で、Fig. 22. に示す曲線で囲まれた部分がそれに一致する。

クレーズ内部のフィブリルの体積分率 v_f は、降伏点以後のひずみすべてがクレーズ内部のフィブリルの成長に転化されたと仮定して

$$v_f = \frac{Q (\text{SDD})^2}{r_e^2 \Sigma P (\rho^2) t \delta} \quad (3)$$

で与えられる。SDD は、試料 - 検出器間距離、 r_e^2 は電子の古典半径、 ρ はフィブリルの電子密度、 ΣP は単位長さ当たりの入射ビーム強度、 t は試料の厚さ、 δ は降伏点からのひずみの量である。

フィブリルの平均直径 D は(3)式より求めた体積分 v_f とインバリエント Q と Porod 定数 k_1 を用いて

$$\bar{D} = \frac{1}{\pi (1 - v_f)} \frac{Q}{k_1} \quad (4)$$

より求めた。また、フィブリルの平均間隔 D_0 は、

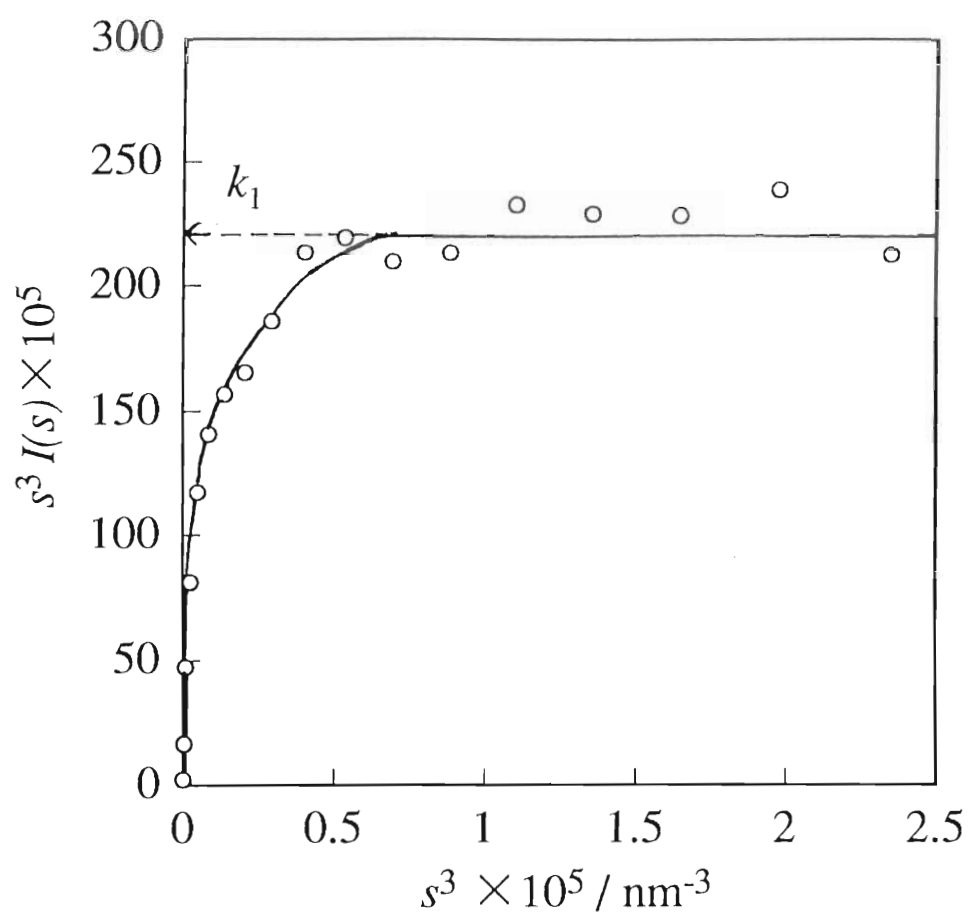


Fig. 21. A typical Porod plot.

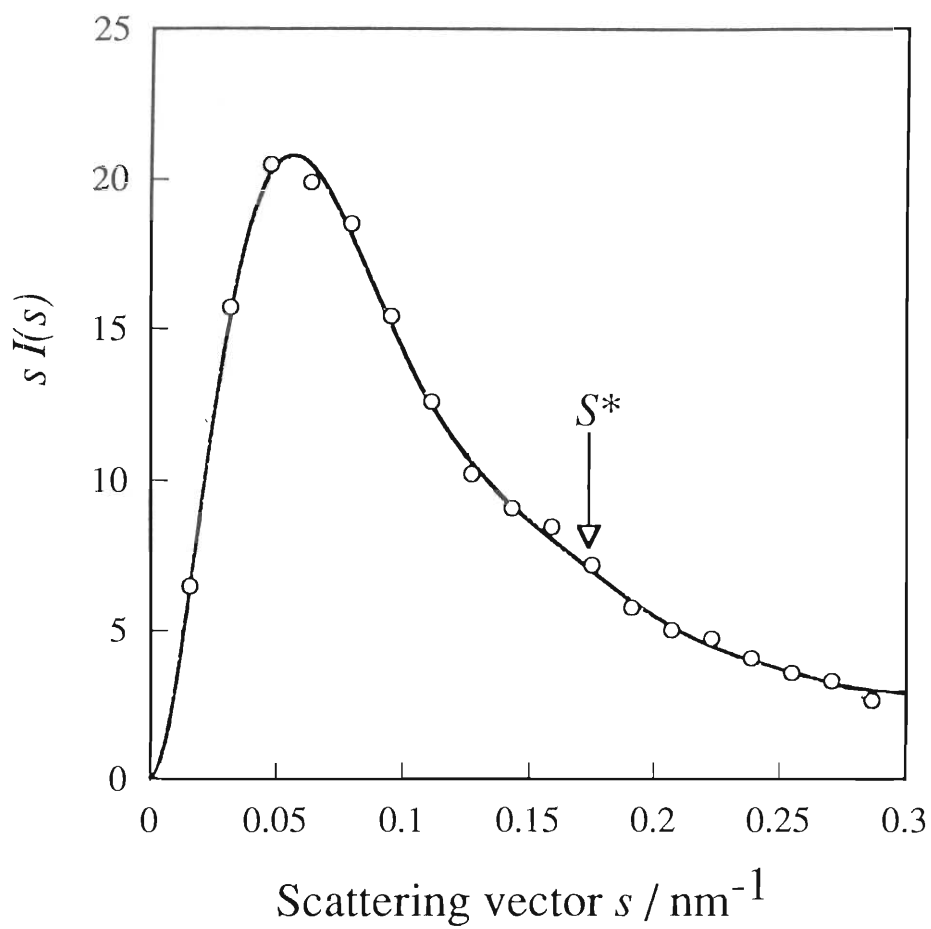


Fig. 22. Determination of invariant Q from the plot of $sI(s)$ vs. s .

$$D_0 = \frac{\bar{D}}{\sqrt{v_f}} \quad (5)$$

より求めた。

Fig. 23. に、試料 A の降伏点からのひずみ、すなわちクレーズの成長開始点からのひずみに対して、体積分率 v_f 、フィブリルの平均直径 D 、フィブリルの平均間隔 D_0 、ピーク位置の逆数 $1/s_{\max}$ をプロットを示す。ここで $s_{\max}$ は散乱曲線を散乱ベクトル s で現わした場合のピーク位置で、 $1/s_{\max}$ は Bragg 式より求まる d と一致する。

破壊過程中において、体積分率 v_f は、破壊の最初から最終段階で誤差範囲内で、一定で推移しており、PP のフィブリルの破断過程がクリープによる破断でないことを示している。

今回求めたフィブリルの体積分率の妥当性について考慮した。フィブリルの伸長率 λ と体積分率 v_f には $\lambda = 1/v_f$ の関係がある。理論的なフィブリルの伸長率は、分子鎖の絡み合い点間に存在する分子量に依存する。Wu の報告²⁴⁻²⁶⁾によると絡み合い点間分子量 M_e は、

$$M_e = 3M_v C_\infty^2 \quad (6)$$

で与えられ、 M_e の公表されていない PP でも C_∞ より求めることが出来る。

絡み合い点間の分子鎖の長さ l_e は、

$$l_e = 3C_\infty^2 l_v \quad (7)$$

で与えられる。ここで l_v は、統計的骨格単位1個の長さである。絡み合い点間の分子鎖が引き延ばされ完全に伸張した場合、伸張率 $\lambda_{\max}$ は、

$$\lambda_{\max} = \frac{l_e}{d} \quad (8)$$

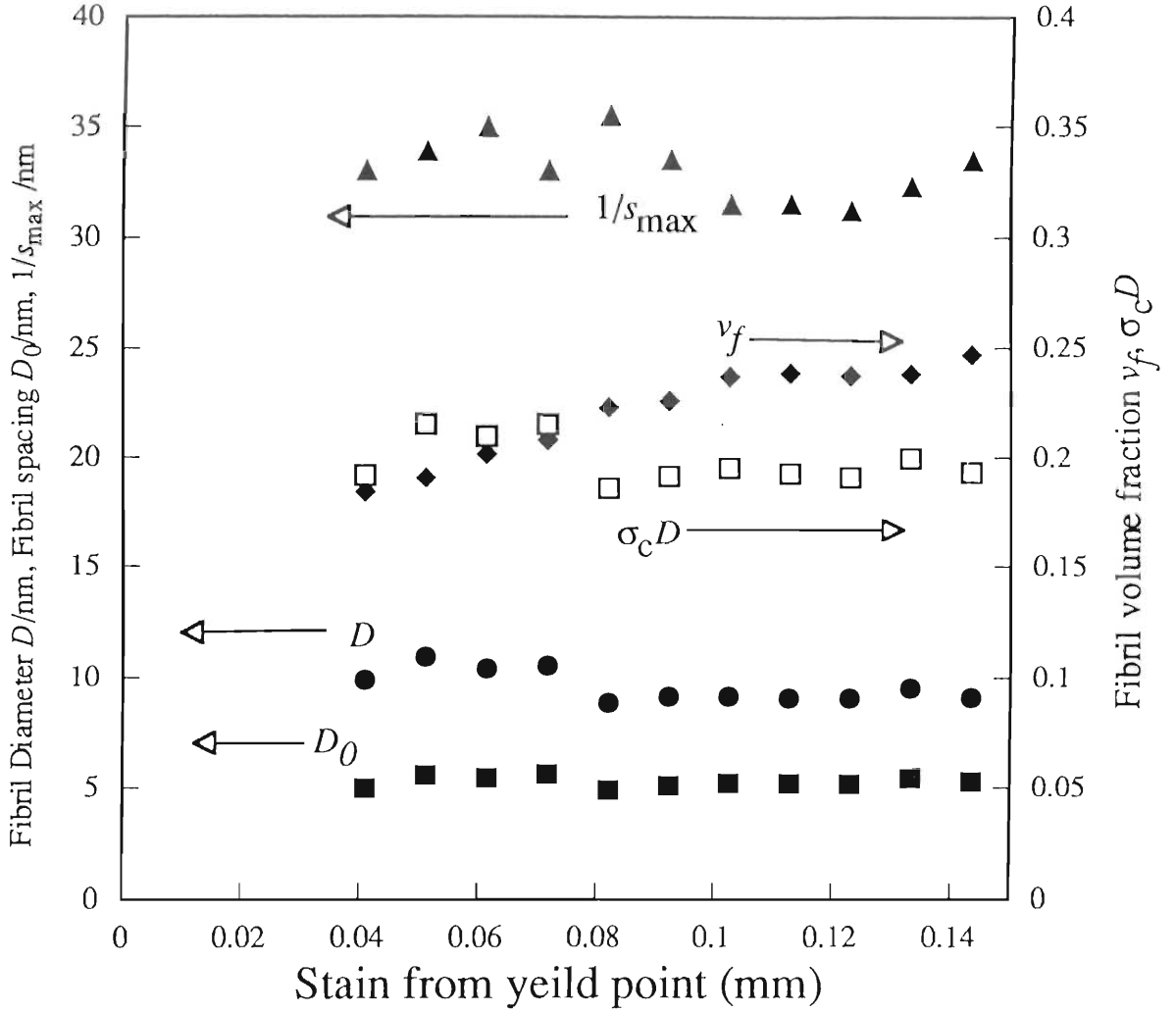


Fig. 23. Time- or strain dependance of mean fibril diameter D , mean fibril spacing D_0 , fibril volume fraction v_f , the product of craze stress σ_c and D and $1/s_{\max}$ for sample A.

$$d = l_v \sqrt{C_\infty n_v / M_r} \sqrt{M_e}$$

で求められ、 d は、もとの状態の絡み合い点間の距離である。

PPの場合、 $C_\infty = 6.4^{27)}$ とすると $\lambda_{\max} = 4.4$ となり、体積分率 v_f は伸張率 λ の逆数に等しいので、体積分率の理論値は、 $v_f = 0.23$ となる。この値は今回の測定値と同程度であり、実験により求めた体積分率は、理論値と比較して妥当な値といえる。

試料のフィブリル平均直径 D 、フィブリル平均間隔 D_0 、ピーク値の逆数 $1/s_{\max}$ は破壊の初期から最終段階まではほぼ一定の値で推移した。破壊の初期から最終段階まで D 、 D_0 、 v_f が一定であったことから、PPのフィブリルの破断子機構がクリープによる破断ではなく、Kramer³⁾が提唱ようにクレーズ／バルク界面に存在する静水圧負荷により軟化した活性相(active zone)と呼ばれるひずみ軟化した層から絡み合った分子鎖がほどけてフィブリル内に流れ込んでフィブリルが応力方向に成長し、その流れ込みが阻害されると破断に至る非晶性高分子のフィブリルの成長機構である表面引き込み機構(surface drawing mechanism)で同様に説明できる。

また、Paredes, Fischer³⁾が提唱しKramer²⁹⁾が改良したクレーズの降伏応力 σ_c とフィブリルの直径 D の積 $\sigma_c D$ の関係をFig. 23.に示す。 $\sigma_c D$ が破壊の初期から最終段階まで一定であることが、フィブリルの体積分率が破壊過程で一定であることを示しており、この結果も結晶性高分子の脆性破壊の機構が表面引き込み機構であることを示唆している。

4.3.2. モルフォロジーの違いによるクレーズ構造

次にモルフォロジーの変化が、クレーズ構造に与える影響を観察するために、

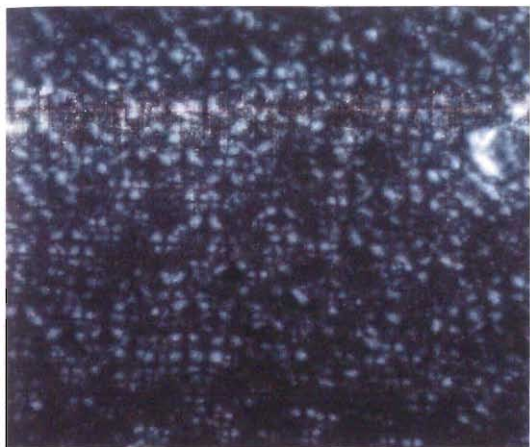
試料B、C、Dと前述の試料Aを比較した。

偏向顕微鏡観察³¹⁾は、透過型電子顕微鏡の試料作成技術を利用した。各試料を断面を1 mm×1 mmに切り出し、エポキシ樹脂に包埋した。樹脂が十分固まった後、トリミングして試料の面だしを行なった。面だした試料をマイクロトームに取り付け、薄膜を切り出した。ナイフの移動距離から薄膜の厚さは、約1 μm である。偏光顕微鏡の直交ニコル下で測定した各試料の球晶の大きさは、Table 3.に示すように、試料A～Dで12～13 μm となり、モルフォロジーの差は見られなかった。Fig. 24.に各試料の球晶の写真を示す。アニール時間が増加するにつれて球晶の密度が増加していることが観察された。

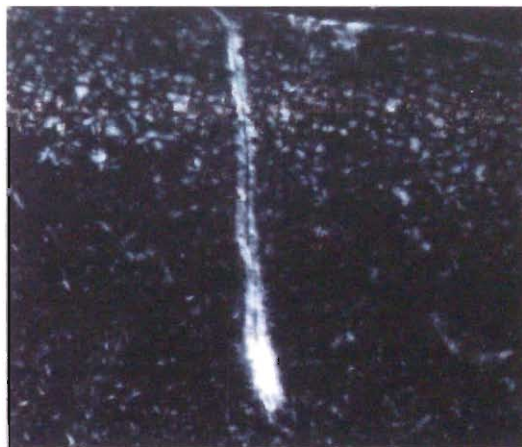
HermansとWeidingerの回帰曲線法³²⁾に従って結晶化度を求めた。各ピークの帰属は、低角側から α 形態、モノクリニックの110面、040面、130面、111面、041面である。試料A～Cについては、結晶化度はほぼ同じ値0.36になり、試料Dでは、結晶化度0.39で、モルフォロジーにはあまり相違が観察されなかった。結晶化度を求めたディフラクトグラフからは、試料Dの4番目のピーク、111面と041面のピークトップの分離が確認された以外、各試料とも大きな違いは見られなかった。また、SAXSにより求めた長周期構造は、Table 3.に示すようになった。これらより各試料間の熱処理の変化によるモルフォロジーの差はほとんど見られなかった。

各試料の s - s 曲線は、Fig.26.に示すようになった。アニール時間が増加するにつれて、降伏応力は増大し降伏点からのひずみは減少していた。また、試料Dは、降伏点に達する前に破断に至った。このことから、アニール時間が増加するにつれ、材料的に脆くなっていくことが確認され力学的性質の差が観察された。

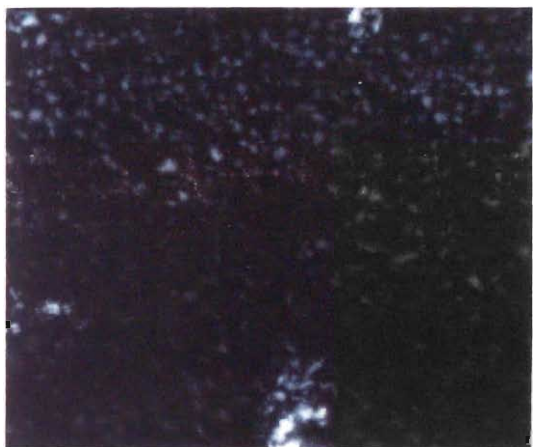
試料Aと同様に試料B、C、Dについて、SAXS測定を行ない散乱曲線の経時変化を示したものがFig.27.～29.である。Fig.27.の試料B、Fig. 28.の試料



sample A



sample B



sample C



sample D

Fig. 24. Polarization micrograph of spherulite in all samples.

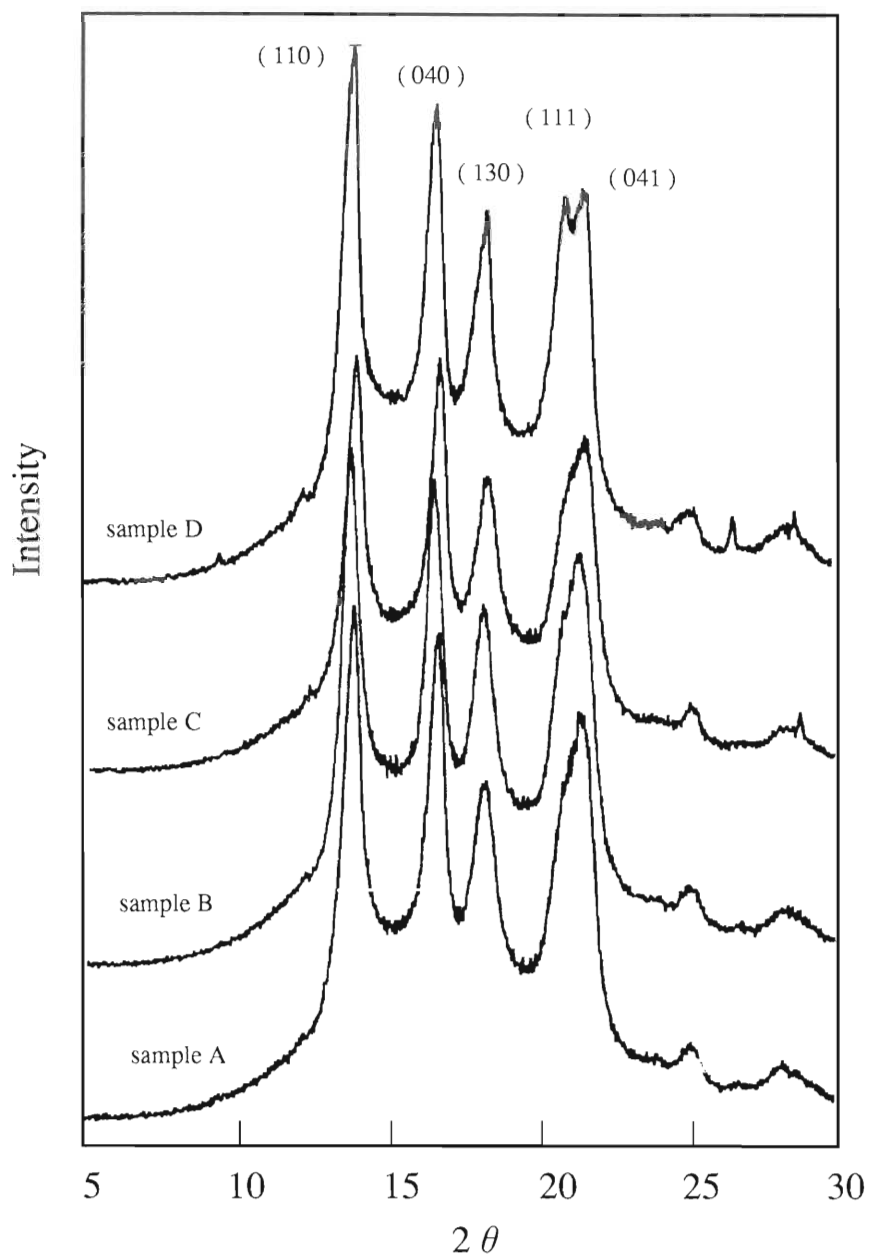


Fig. 25 Wide angle X-ray diffractgraph of all samples.

Table 3. Various of morphology for all samples.

sample	degree of crystallity	size of spherulite/ mm	long period/nm
A	0.3793	12	13.0
B	0.3609	12	12.8
C	0.3659	12	13.1
D	0.3949	13	12.9

C は、試料 A と同様にクレーズ内に生じたフィブリルの干渉効果に伴った明瞭なピークが観察されたが、Fig. 29.の試料 D では、破壊直前に小角部での強度の立ち上がりが観察されクレーズが生成したと考えられるが、フィブリルの干渉効果に伴ったピークが見られなかったことから、規則的な配列を持ったフィブリルの生成は確認されなかった。また、試料 B のピーク位置の散乱強度が、試料 A、C が同程度の強度を示しているのに比べて小さい。この原因として考えられることは、試料上での X 線照射領域内でのクレーズの生成密度が少なかったことがあげられる。試料 A と C では、破壊直前のピーク位置の散乱強度が同程度であるのに、試料 C のひずみの量が試料 A に比べて短いのは、試料 C の X 線照射領域内でのクレーズの生成密度が試料 A に比べて大きく、細かなクレーズが多く生じているためと考えられる。試料 B、C でも試料 A 同様に Porod 解析を行なった。それぞれの結果を Fig.30.、31. に示す。破壊過程において、フィブリル平均直径 D 、フィブリル平均間隔 D_0 、ピーク値の逆数 $1/s_{\max}$ は、ほぼ一定の値で推移した。また $\sigma_c D$ も破壊の全過程においてほぼ一定であった。アニール時間の短い試料の脆性破壊においてもクレーズを生じ、フィブリルの破断過程はクリープによるものではなく、急冷した試料 A と同様に、フィブリルに分子鎖が流れ込んでフィブリルが生長し、その流れ込みが阻害されることによって破断に至る表面引き込み機構により説明が可能である。試料 B、C の体積分率 v_f の経時変化は、試料 A と同様にひずみが増加するにつれて、若干の増加するの傾向が観察された。この原因としては、前述の $\sigma_c D =$ 一定の関係があげられる。クレーズ形成時には、クレーズの生じる部分に大きな応力が集中する。この時、 $\sigma_c D =$ 一定を満たすためには、 D が小さくなる。そのため、クレーズの生成時の体積分率 v_f はクレーズ成長時の体積分率より小さくなり、成長にしたがって増加し、十分に成長すれば一定になる。体積分率

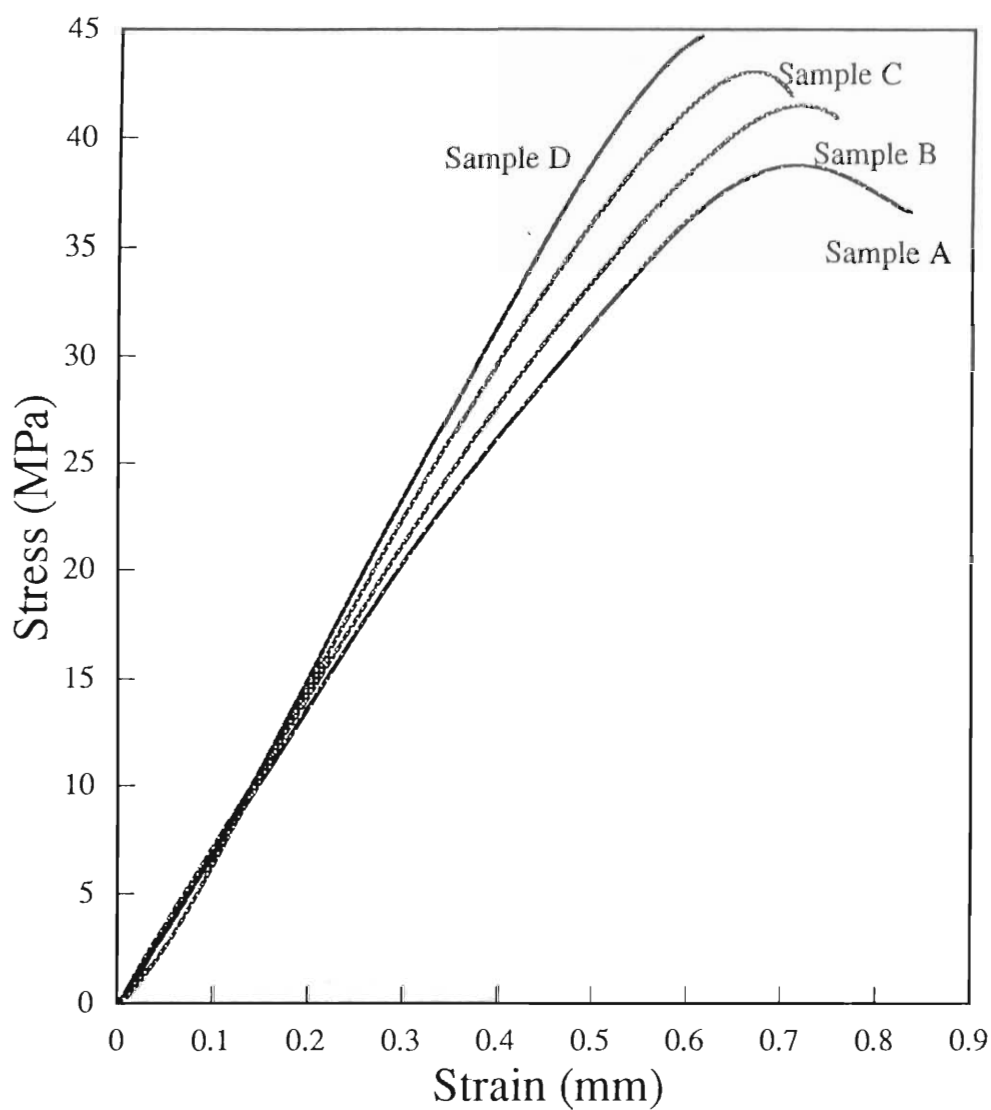


Fig. 26. Stress-strain curve for all samples at - 30 °C.

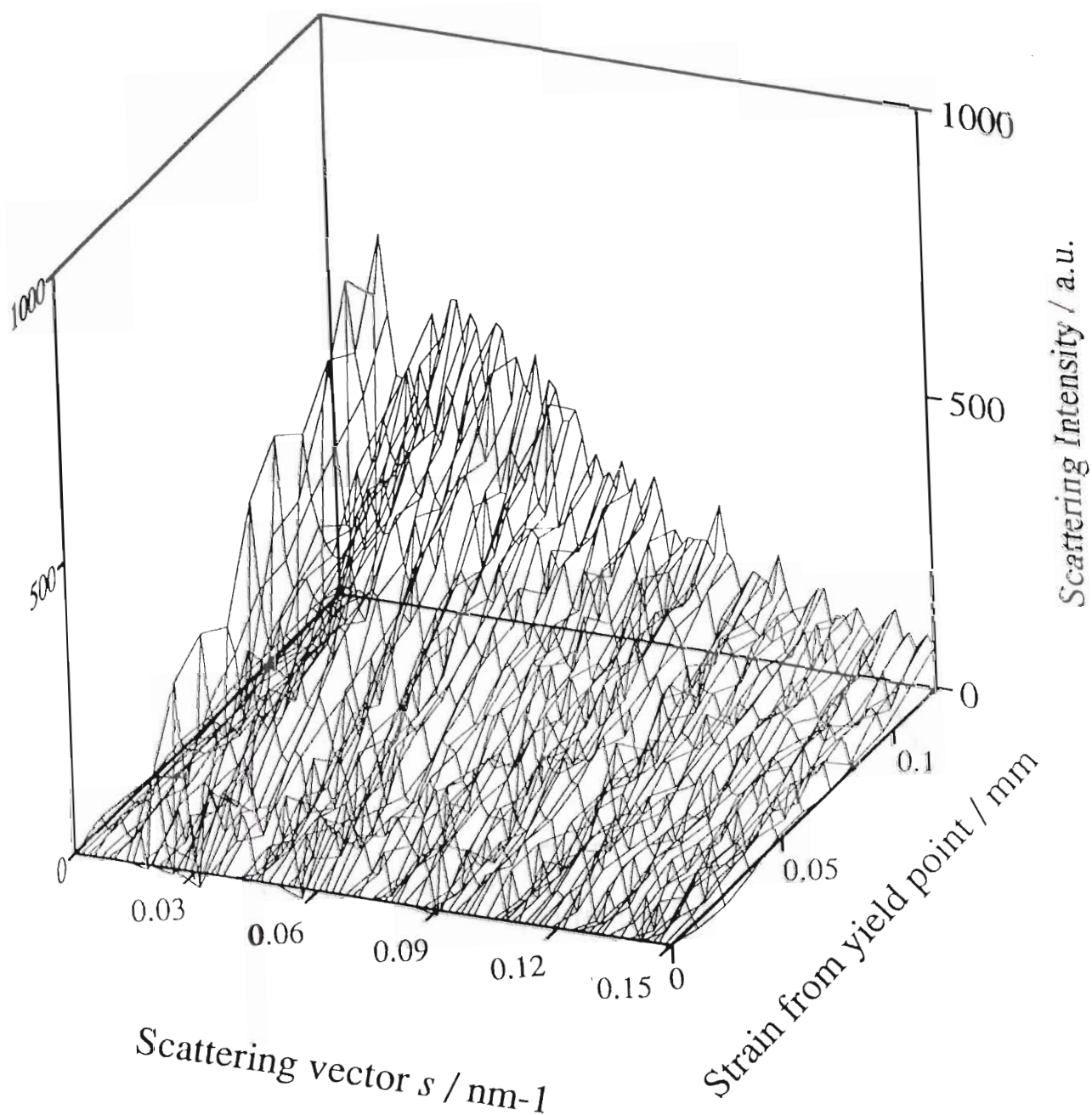


Fig. 27. Time-resolved SAXS profiles from fibrils within crazes observed in sample B during brittle fracture at -30 °C.

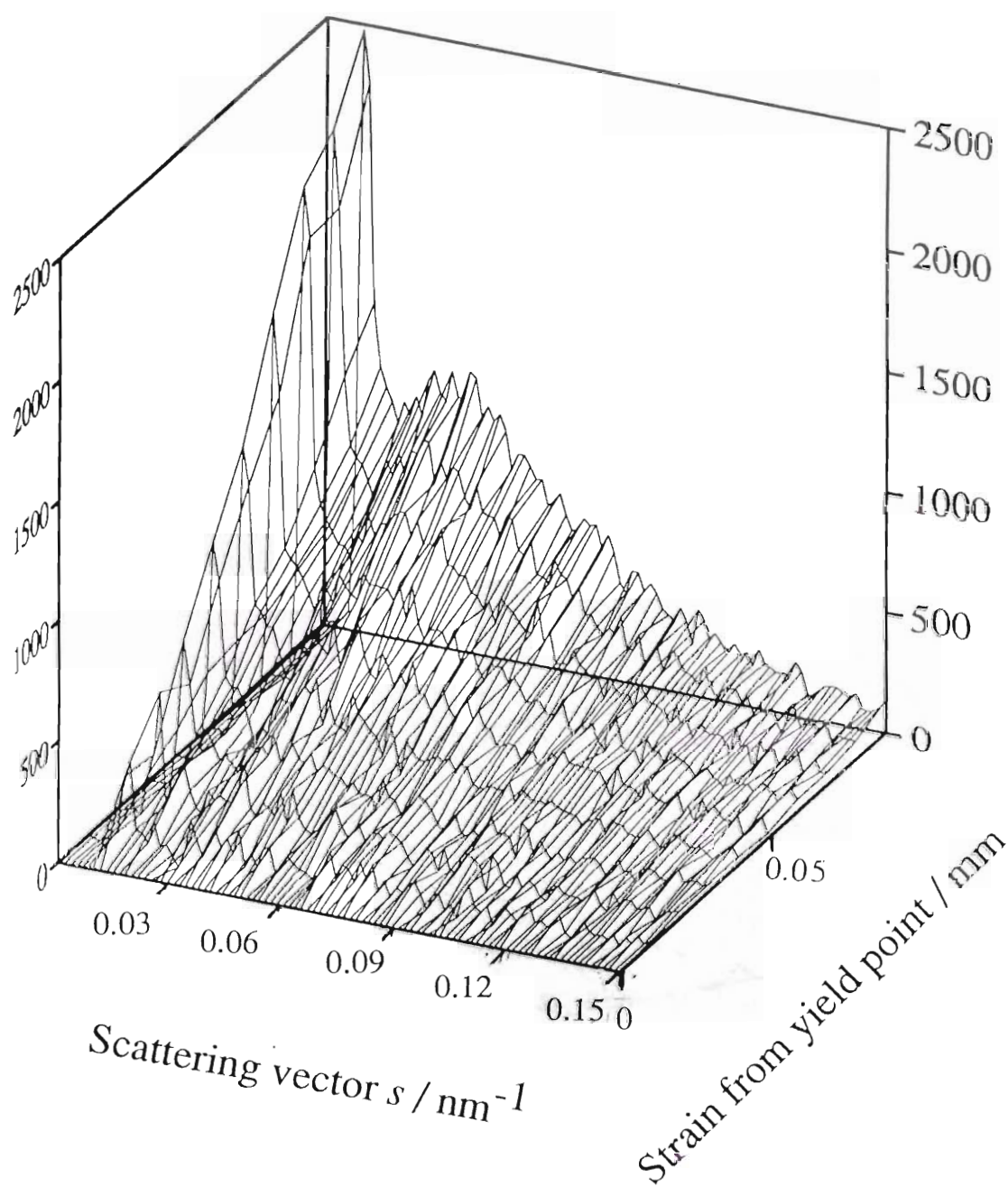


Fig. 28. Time-resolved SAXS profiles from fibrils within crazes observed in sample C during brittle fracture at $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$.

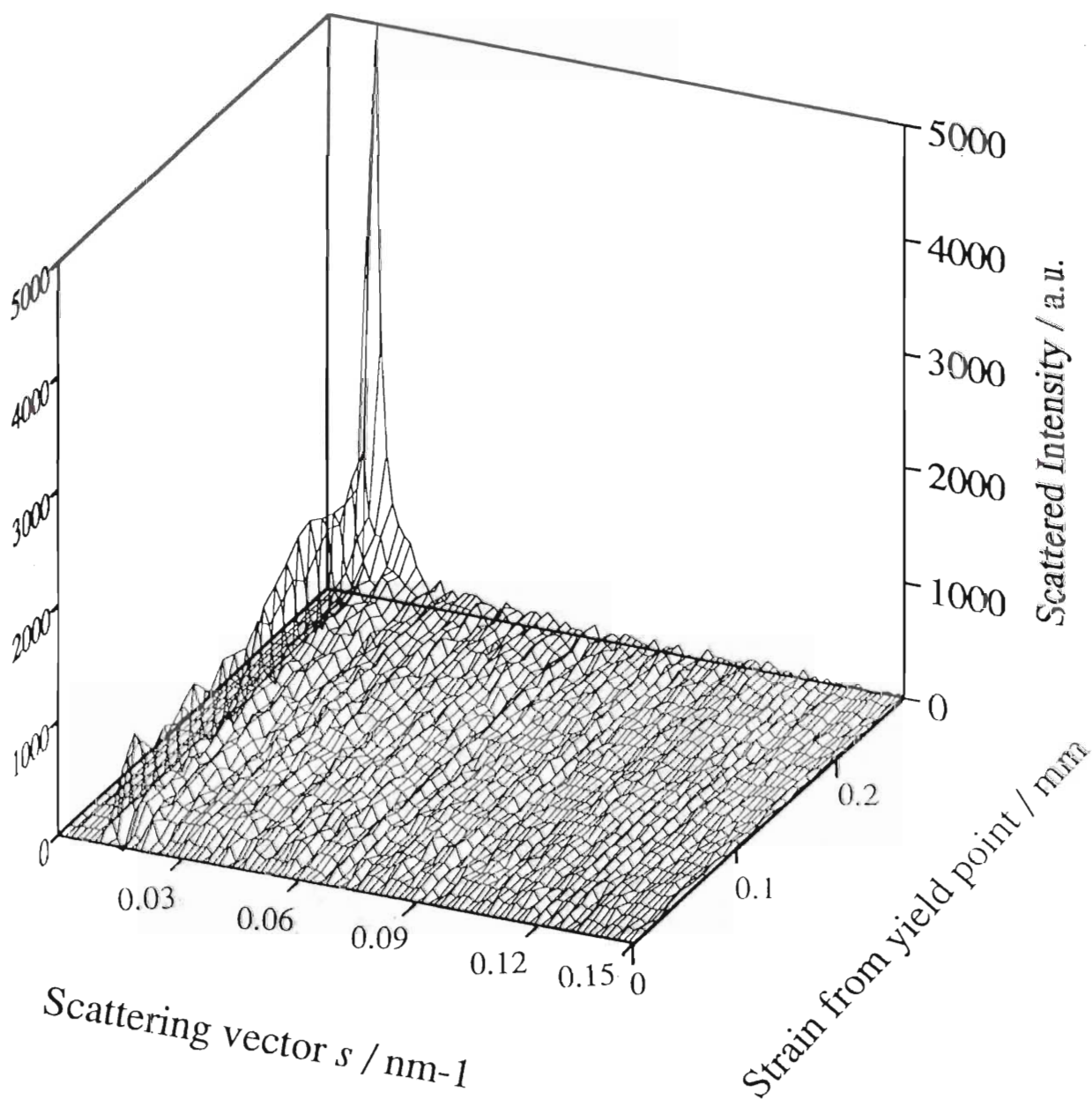


Fig. 29. Time-resolved SAXS profiles from fibrils within crazes observed in sample D during brittle fracture at -30 °C.

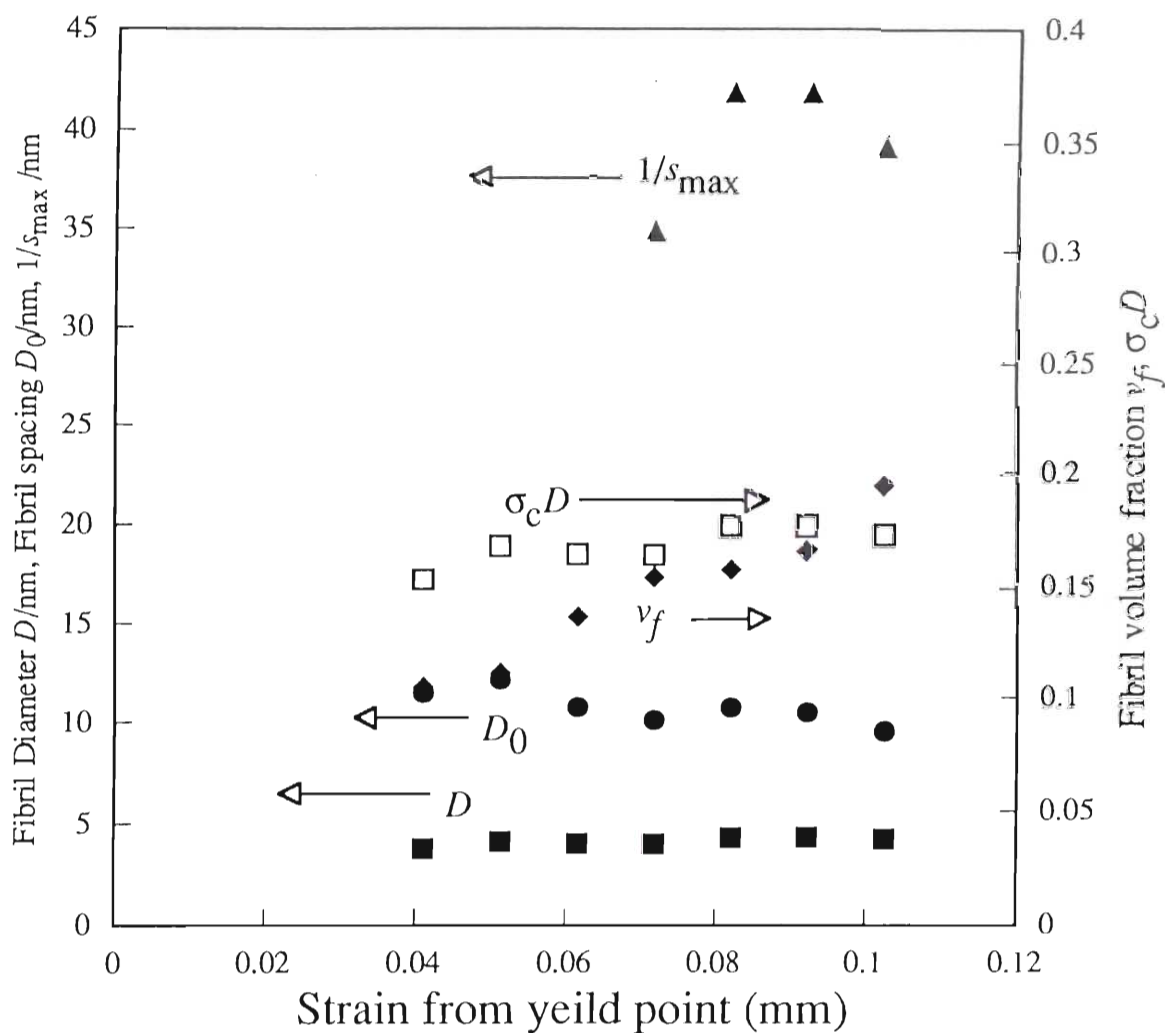


Fig. 30. Time- or strain dependance of mean fibril diameter D , mean fibril spacing D_0 , fibril volume fraction v_f , the product of craze stress σ_c and D and $1/s_{\max}$ for sample B.

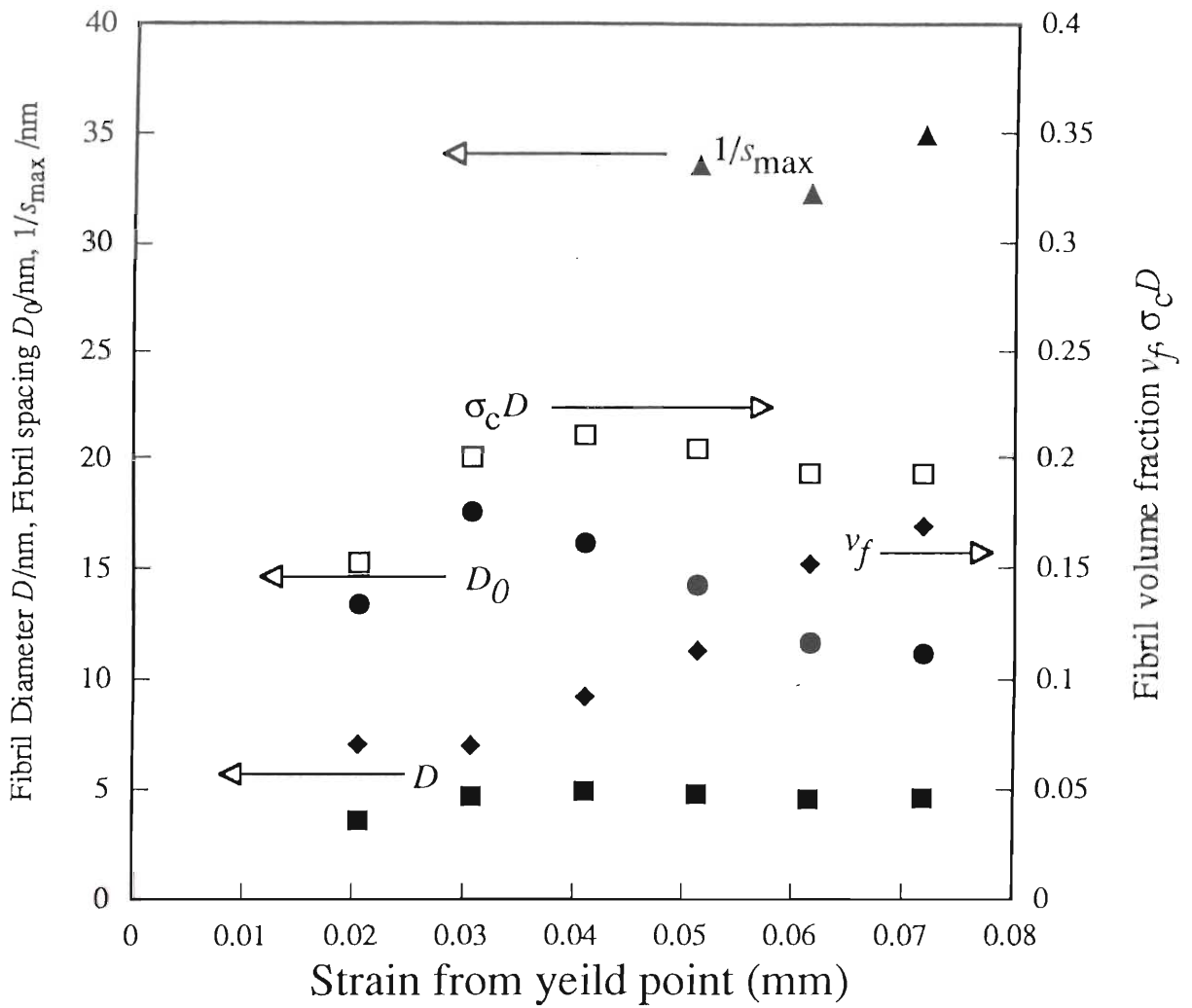


Fig. 31. Time- or strain dependance of mean fibril diameter D , mean fibril spacing D_0 , fibril volume fraction v_f , the product of craze stress σ_c and D and $1/s_{\max}$ for sample C.

の変化を考えるとこれに準じるような機構の存在が考慮されるが、それは今後の課題である。

4.4. まとめ

ガラス転移点以下であれば、結晶性高分子においても脆性破壊に伴って、クレーズが生じることが確認され、その実時間測定に成功した。散乱曲線に明瞭なピークが観察されたことから、生じたクレーズ内部のフィブリルの配列には規則性があった。クレーズ内のフィブリルの経時変化やクレーズ応力とフィブリルの直径の積が脆性破壊の過程で一定であったことから、結晶性高分子の脆性破壊機構がクリープによるものでなく、非晶性高分子の脆性破壊機構として知られてい表面引き込み機構を用いて表わすことができることがわかった。また、熱処理によってモルフォロジーを変化させた場合、力学的性質に差が生じて、フィブリルの破壊過程は変化が観察されなかった。

4.5. 参考文献

- 1) J. J. Sauer, J. Marin and J. J. Hsiao, *J. Appl. Phys.*, **20**, 507 (1949).
- 2) J. J. Hsiao and J.J. Sauer, *ibid*, **21**, 1071 (1959).
- 3) E. Paredes and E. W. Fischer, *Macromol. Chem.*, **180** 2707 (1979).
- 4) E. J. Kramer and L. L. Berger, *Adv. Polym. Sci.*, **91/92**, 1 (1989).
- 5) H. R. Brown and E. J. Kramer, *J. Macromol. Sci.-Phys.*, **B19**, 487 (1981)
- 6) B. D. Lauterwasser and E. J. Kramer, *Phil. Mag.*, **A39**, 469 (1979).
- 7) A. C. M. Yang and E. J. Kramer, *J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed.*, **23**, 1353 (1985).
- 8) L. L. Berger, D. J. Buckley and E. J. Kramer, *J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed.*, **25**, 1679 (1987).
- 9) P. A. Westbrook, J.F. Fellers, W. Hendricks and J. S. Lin, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* **21**, 969 (1983).
- 10) S. Shichijyo, S. Suehiro, S. Taki, K. Matsushige and T. Takemyra, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **22**, 1315 (1983)
- 11) P. J. Mills and E.J. Kramer, *J. Mater. Sci.*, **20**, 4413 (1985)
- 12) H.R. Brown and N.G. Nijoku, *ibid*. **24**, 11 (1986)
- 13) H.R. Brown, Y. Sindoni and E.J. Kramer, *Polym. Eng. Sci.*, **24**, 825 (1984)
- 14) H.R. Brown, E.J. Kramer and R.A. Bubeck, *Mat. Res. Symp. Proc.*, **29**, 227 (1987).
- 15) H. R. Brown, *Mater. Sci. Rep.*, **2**, 329 (1987).
- 16) G. I. Taylor, *Proc. Roy. Soc.*, **A210**, 192 (1950).
- 17) P. G. Saffman and G. I. Taylor, *ibid*. **A245**, 312 (1958).

- 18) A. S. Argon and M. M. Salama, *Phil. Mag.*, **36**, 1217 (1977).
- 19) A. Peterlin, *J. Mater. Sci.*, **B19**, 401 (1981).
- 20) 石川 優、杉本昌隆、畑田浩一、田仲 直、高分子論文集、52巻、134 (1995).
- 21) D. E. Morel and D. T. Grubb, *Polymer*, **25**, 417 (1984).
- 22) P. Parrini, F. Sebastiano and G. Messina, *Makromol. Chem.*, **38**, 27 (1960).
- 23) G. Porod, *Kolloid-Z.* **124**, 83 (1951).
- 24) S. Wu, *J. Polym. Sci. Phys. Ed.*, **27**, 723 (1989).
- 25) S. Wu, *Polym. Eng. Sci.*, **30**, 753 (1990).
- 26) S. Wu, *Polym. Eng. Sci.*, **32**, 823 (1992).
- 27) A. Nakajima and A. Saijo, *J. Polym. Sci.*, **A-2**, 753 (1968)
- 28) E. J. Kramer, *Adv. Polym. Sci.*, **52/53**, 1 (1983).
- 29) 多目的電子顕微鏡編集委員会編：多目的電子顕微鏡 共立出版 (1991).
- 30) A. Weidinger and P. H. Hermans, *Macromol. Chem.*, **50**, 98 (1961).

1

5. 非晶性エンジニアリングプラスチックの破壊機構

5.1 序論

従来から幅広く用いられている高分子材料は、ポリエチレン、PP、PSなど、食品包装フィルムや薬品類の容器、その他の成形物に使用されている。しかしこれら汎用高分子は、一般に変形温度が低く、機械的強度が充分でないため、金属材料や無機材料の代替材料には適当でない場合が多い。しかし、ナイロン系のポリアミドやポリアセタール系のポリオキシメチレンなど耐熱性が高く、機械的強度等に優秀な性能をもつ多くのエンジニアリングプラスチックが開発され、広く使用されるようになった。現在のところ、エンジニアリングプラスチックには明確な定義がないものの、一般には 100°C 以上の温度で常時耐えることができ、引っ張り強度が 500 kgf/cm 以上、衝撃強さが $6\text{ kgf cm}\cdot\text{cm/cm}$ 以上、さらに耐クリープ性、耐疲労性、耐薬品性に優れていることがエンジニアプラスチックの条件とされる。

このように汎用高分子に比較して多くの優れた機能性をしめすエンジニアリングプラスチックについての機能発現の機構についての研究は、まだ始まったばかりである。今回、エンジニアリングプラスチックの優れた利点の1つである機械的強度に注目し、さらに強度特性を改善するためにエンジニアリングプラスチックを微視的、分子的レベルで解明する必要がある。本研究では非晶性エンジニアリングプラスチックについて、小角X線散乱、透過型電子顕微鏡を用いて高強度性発現の機構を明かにしようとした。非晶性エンジニアリングプラスチックであるポリスルホン (PSF)、ポリアリレート (PAR) を用いて、破壊特性のパラメータであるフィブリルの平均直径 D 、平均間隔 D_0 や明視野像を汎用性高分子¹⁻¹¹⁾と比較検討することで、エンジニアリングプラスチックの

高強度性の原因を明かにする。

5.2. 実験

5.2.1. 試料

非晶性エンジニアリングプラスチックの PSF は Polyscience 社製 ($M_w=58,100$ 、 $M_w/M_n=1.89$ 、 $T_g=183^\circ\text{C}$)、PAR は、ユニチカ (株) 製の U - ポリマー ($M_w=328,000$ 、 $M_w/M_n=1.92$) を用いた。

5.2.2. TEM 観察用試料の作成

TEM 観察用の試料は、Lauterwasser ら²⁾の示した手順に従い、高分子の溶液からスライドガラス上にキャストして作った薄膜を同じ高分子でコートした銅グリッド上に癒着させる銅グリッド法により作成した。

PSF は、*o* - ジクロロベンゼンの 7.7 w % 溶液を 130 °C で調製した。第 2 章で使用した膜張り器を使用して、流下速度 3 cm / min で溶液を流下させ、スライドガラス上に均一な薄膜を作成した。膜厚は、一定面積の膜の重量を測定し、PSF の密度を用いて、約 280 nm と決定した。

PAR は、*o* - ジクロロベンゼンの 3.8 w % 溶液を 115 °C で調製した。PSF 同様に膜張り器を使用し、流下速度 8 cm / min で溶液を流下させ、スライドガラス上に均一な薄膜を作成した。膜厚は、干渉顕微鏡により測定し約 250 nm と決定した。

o - ジクロロベンゼンは沸点が 180.5 °C と高く、溶媒蒸気にさらして薄膜を銅グリッドに薄膜を癒着させる作業には不適當であった。両方の試料とも、薄膜を溶融させて銅グリッドに癒着させる Plummer ら¹²⁾の手法を用いた。あらかじめ同じ高分子溶液でコートした焼きまなした銅グリッドを清浄なスライドガラスと試料薄膜付きスライドガラスとでサンドイッチにし、固定する。両方の

試料とも 250 °C で 20 分間加熱溶融し銅グリッドに癒着させた。その後、切り口を入れ、銅グリッドごと剥離させ延伸用試料とした。

TEM 観察用試料は、光学顕微鏡観察下で、PSF はひずみ速度 $8.3 \times 10^{-3}/s$ でクレーズの発生が確認できるところまで延伸した。PAR はひずみ速度 $1.2 \times 10^{-3}/s$ でひずみ 8 % まで延伸した。両方の試料ともクレーズの応力緩和などの経時変化を避けるため、クレーズの生じたグリッド 1 マスを切り取って、直ちに TEM 観察を行った。

5.2.3. TEM 観察

TEM 観察は日本電子の JEOL JEM 2000 EX II を使用し、加速電圧 200 kV で測定した。電子線照射による試料の損傷を防ぐために極力照射を弱めて観測した。明視野像は写真フィルムに記録した。

5.2.4 SAXS 測定

SAXS 測定用の PSF 試料は 280 °C、250 atm 下でホットプレスにより長さ 60 mm、幅 15 mm、厚さ 1 mm のダンベル型に成形した。試料は、クレーズ構造のひずみ速度依存性を観察するために 30、60、150 $\mu m/min$ で延伸し、降伏点付近で延伸を停止した状態で統計誤差が充分小さくなる測定時間で測定した。またクレーズ構造の温度依存性を観察するために温度制御できる試料室内で室温、80 °C、150 °C で延伸し、破断直前で停止した状態で測定した。すべての SAXS 測定は 1 次元位置敏感型比例計数管付き Kratky カメラを使用し、延伸方向に対して垂直方向に現われるフィブリル散乱を測定した。フィブリルからの散乱は、フィブリル間の干渉効果の影響の少ない広角部分では Porod 則¹³⁾に従うことを利用し、さらに積分強度 Q (インバリアント) を評価することにより、フィブリルの直径 D および間隔 D_0 を求めた。⁷⁾

5.3. 結果

5.3.1. TEM 観察

Fig. 32. (a) および (b) にそれぞれ非晶性エンジニアリングプラスチックである PSF および PAR のクレーズの TEM 像を示す。Fig. 32. (c) に示す非晶性汎用高分子の PS のクレーズに比べて、クレーズの開口幅は小さく、クレーズの発生密度も低い。クレーズの微細構造は、PSF、PARともにクレーズ／バルク界面が明瞭で、その界面間に橋かけしたフィブリルは応力方向に配向しており、PSのクレーズと類似しているといえる。一方、エンジニアリングプラスチックのクレーズ内部のフィブリルは、均一な構造をしておらず、その太さや間隔にばらつきがあることがわかる。しかし、明瞭なクレーズが観察されたことから、非晶性エンジニアリングプラスチックに生じるクレーズの発生過程は、PS 同様に Kramer が提案したメニスカス不安定現象に基づくと考えられる。

Fig.33. (a) にPSFのクレーズの開口幅の広い部分の TEM 像を示す。PSF のクレーズの応力方向の成長は、Kramer が提案した非晶性高分子のクレーズの成長モデルである表面引き込み機構で成長するというよりも、クレーズ／バルク界面付近よりフィブリル中央部の方が直径が細くなっていることから、フィブリルは応力方向に引き延ばされてクリープにより成長するものと考えられる。これは、PSF の分子鎖が PS の分子鎖よりも剛直なため、分子鎖の流動性がフィブリル内ではせん断のため分子が配向することによりクレーズ／バルク界面よりも流動性が増すためであると考えられる。Fig.33. (b) に示したように PARにおいてもフィブリルのクリープが観察された。Fig.34. (a)にPSFの、(b)に PARのフィブリルの破断部分のTEM像を示す。両者ともフィブリルは引き延ばされた後、中央部分から破断している。それに対し、Fig.34. (c) の PS のフィブリルの破断部分の TEM 像では、フィブリルがクレーズ／バルク界面で破断し、破断したフィブリルが、界面方向に縮んで大きなボイドができている。PSF や

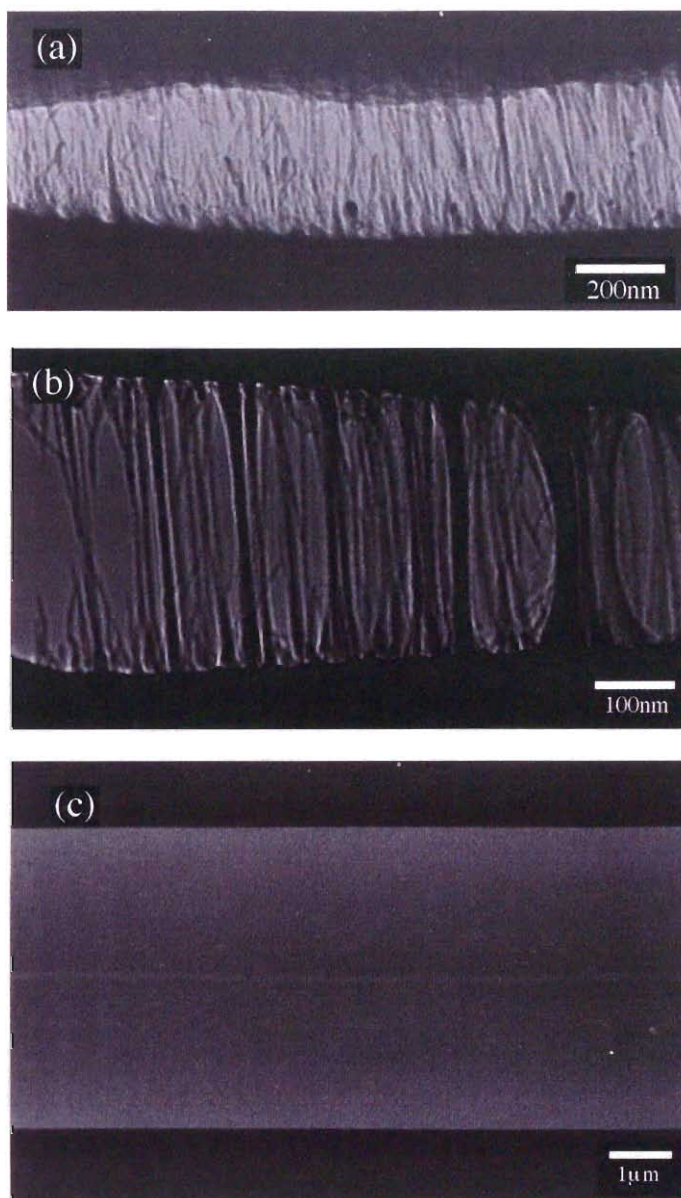


Fig. 32. TEM micrograph of crazes (a) in PSF, (b) in PAR and (c) in PS.

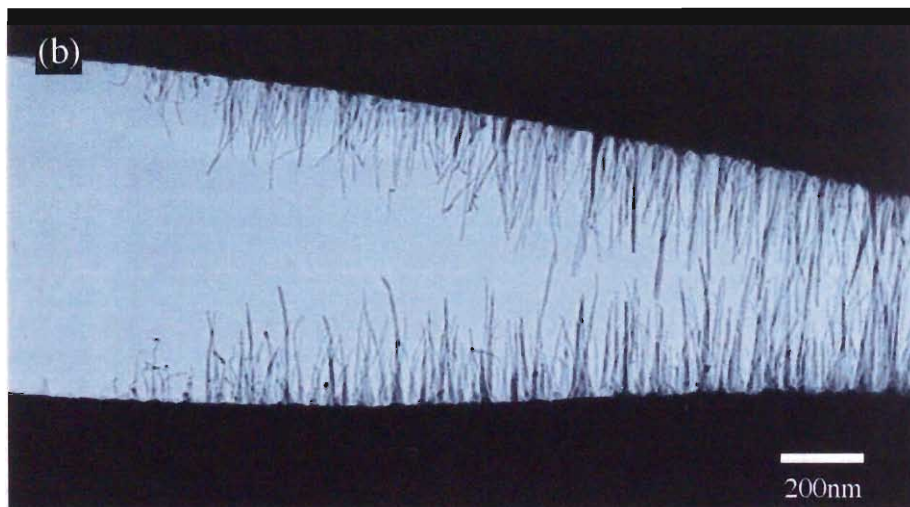


Fig. 33. High magnification TEM micrograph of craze (a) in PSF and (b) in PAR.

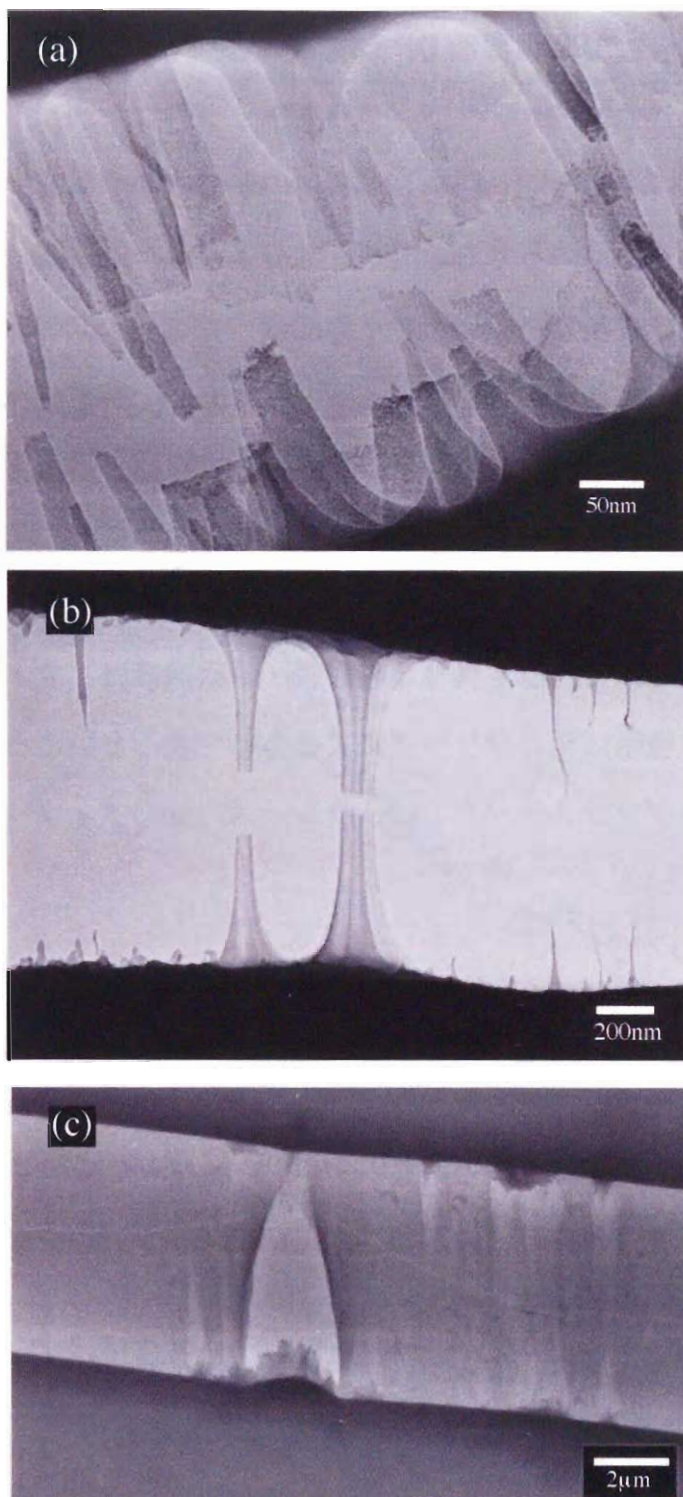


Fig. 34. TEM micrograph of fibril broken down (a) in PSF, (b) in PAR and (c) in PS.

PAR の破断したフィブリルは界面方向に縮むことなく、破断したときの形状を保っている。非晶性エンジニアリングプラスチックのフィブリルの破断部分を拡大すると、先端は平坦な切り口をしているのが特徴的である。

同じ非晶性の高分子であっても、汎用性高分子では、Kramer が提案したメニスカス不安定現象に基づく表面引き込み機構¹⁴⁾でクレーズの発生、成長および破断の過程が説明できる。すなわち、ひずみ軟化した領域 (active zone) から絡み合った分子鎖がほどけて分子鎖がフィブリル内に流れ込んでフィブリルが成長し、この流れ込みが阻害されると破断に至る。これに対し、エンジニアリングプラスチックでは、クレーズの発生過程については、メニスカス不安定現象で説明できる。しかし、フィブリルの成長・破断機構は、フィブリルが引き延ばされ細くなり破断に至るクリープによるものであるといえる。汎用高分子とエンジニアリングプラスチックでは、クレーズ内部のフィブリルの破壊機構が大きく異なっている。

5.3.2. SAXS測定

TEM観察は、薄膜試料に生じたクレーズの局所的な構造の評価には適しているが、バルク試料の測定は困難である。SAXS ではバルク試料でもクレーズの評価ができ、より実際の材料の使用条件に近い環境下で実験できる利点がある。Fig.35. に PSF の室温で延伸した試料に生じたクレーズからの散乱曲線を示す。散乱曲線にクレーズ内部に存在するフィブリル間の干渉に起因する極大が観察されるが、明瞭なピークではなくショルダーになっており、フィブリルの配列に乱れがあることがわかる。これは、TEM 観察の結果と整合性がある。また、速度を変化させて同様に測定した結果もFig.35に示すようになり、クレーズの微細構造は速度の影響を受けないことが示された。

クレーズのSAXS測定では、得られた散乱曲線からクレーズ内部のフィブリルの直径 D および間隔 D_0 を求めることが可能である。フィブリルの D および

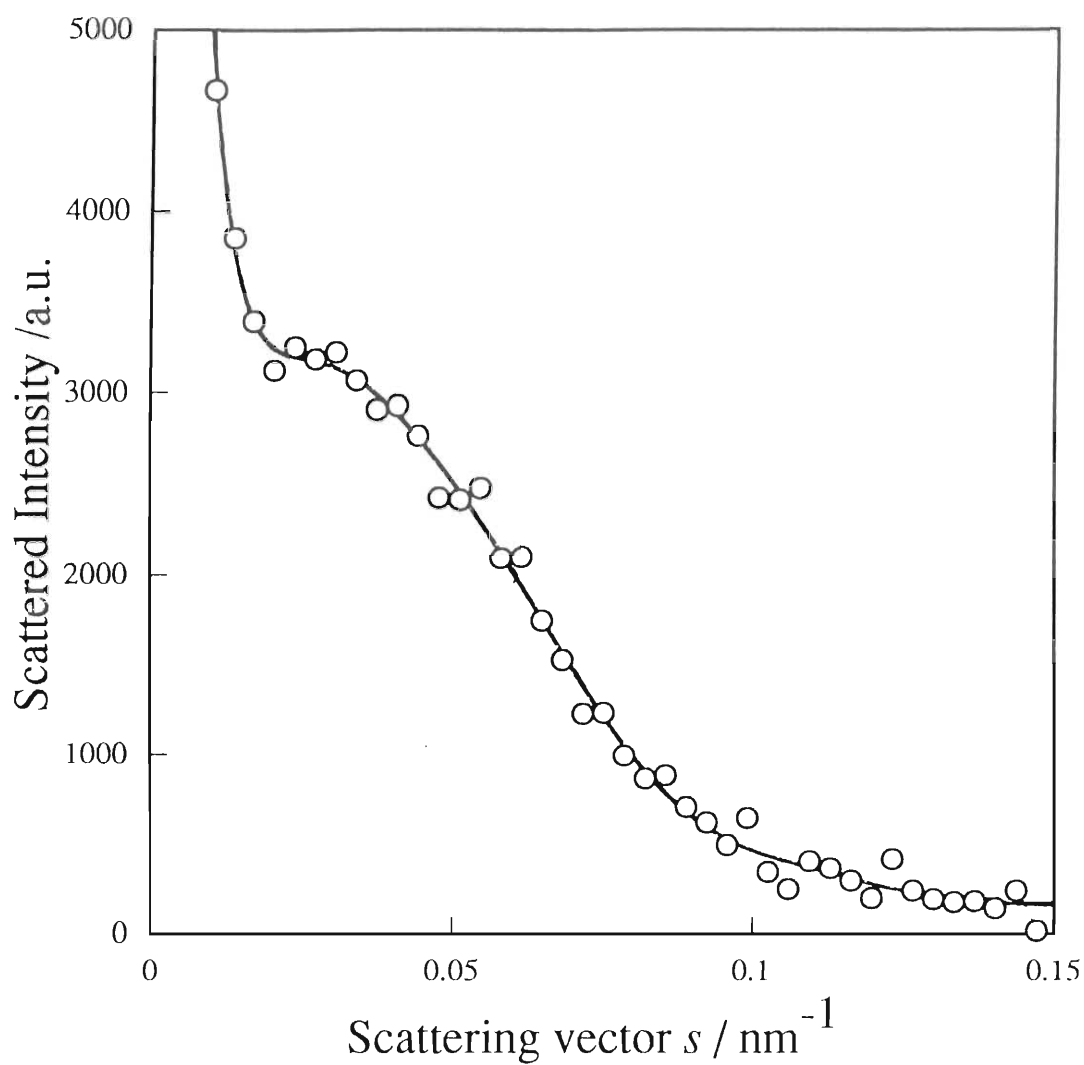


Fig. 35. Scattering curve from PSF at room temperature.

D_0 を評価するために、Paredes と Fischer⁶⁾や Kramer⁷⁾が提案した Porod 解析を用いた。解析に必要なクレーズ内のフィブリルの体積分率 v_f は、Lauterwasser²⁾の手法に従い、TEM 像のクレーズ部分、穴の部分およびフィルムの各部分の光学密度から質量厚さ密度を計算して求めた。PSF についての体積分率は $v_f = 0.35$ となる。Fig.35. の散乱曲線の Porod プロットを Fig.36. に示す。散乱ベクトル s^* より広角側で Porod 則が成り立つことがわかる。無配向系に対する Porod 則では、散乱強度は s^{-4} に比例するが、スリット光学系で測定した 1 軸配向系からの散乱は s^{-3} に比例する。Fig.37. に示すプロットにより X 線照射領域内のクレーズ内部のフィブリルによる総積分強度 Q (インバリアント) を求める。フィブリルの D および D_0 は、それぞれ

$$D = \frac{Q}{\pi^3 (1 - v_f)} \frac{1}{k_1} \quad (1)$$

$$D_0 = \frac{D}{\sqrt{v_f}} \quad (2)$$

より求められる。ここで、 k_1 は Porod 定数で、Porod 則が成立している部分 $s > s^*$ では、 $I = k_1/s^3$ となる。Table 5 に PSF と非晶性汎用高分子の PS の D 、 D_0 および v_f の比較を示す。PSF のフィブリルの v_f は PS に比べて大きいですが、フィブリルの D や D_0 は PS と大差がない。したがって、PSF の高強度性が D や D_0 に依存しているとは考えにくい。むしろ、フィブリルの破断の TEM 像からわかるように、汎用プラスチックとのフィブリルの破壊機構の相違が強度に影響を与えて

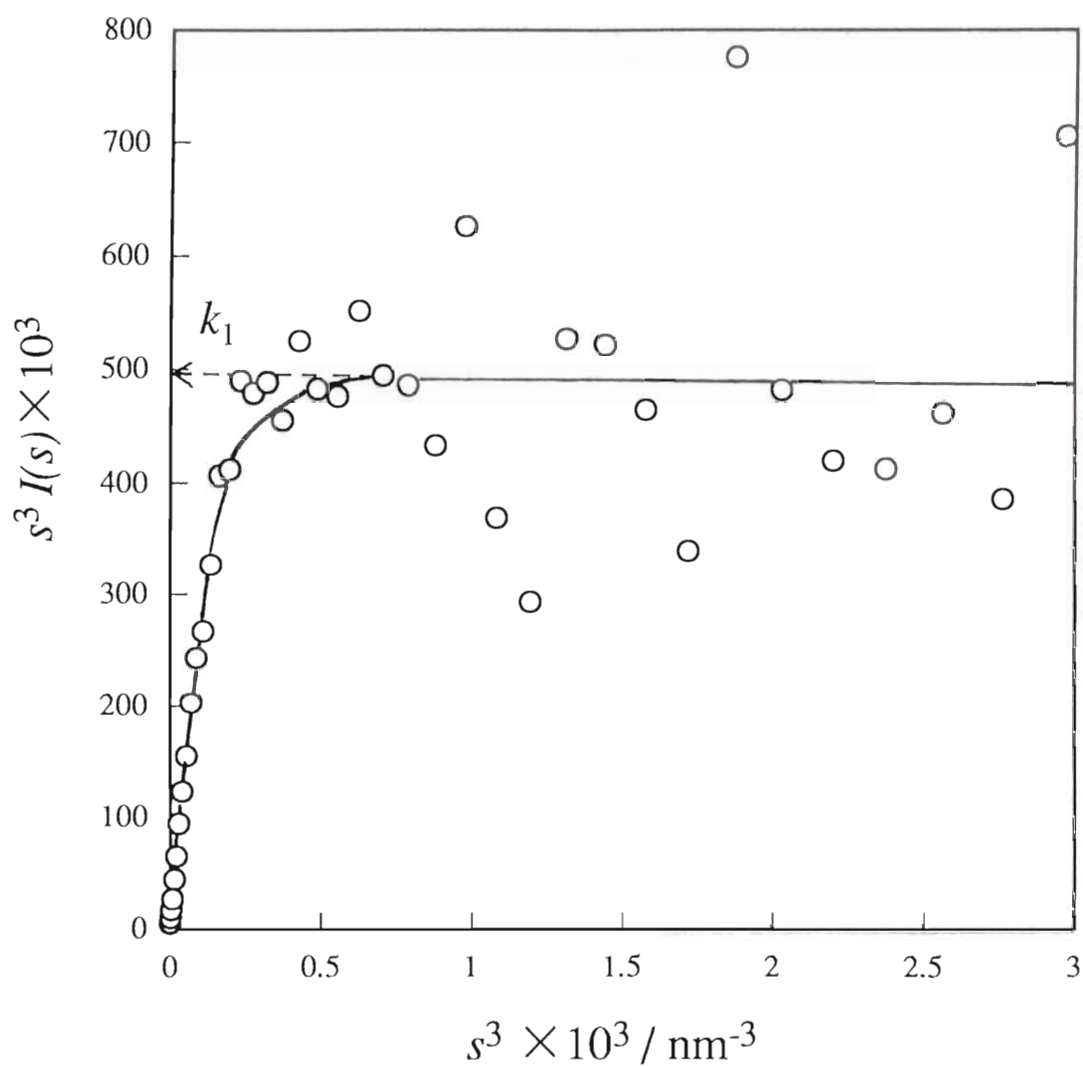


Fig. 36. Porod plot of the same data as in Fig. 35. .

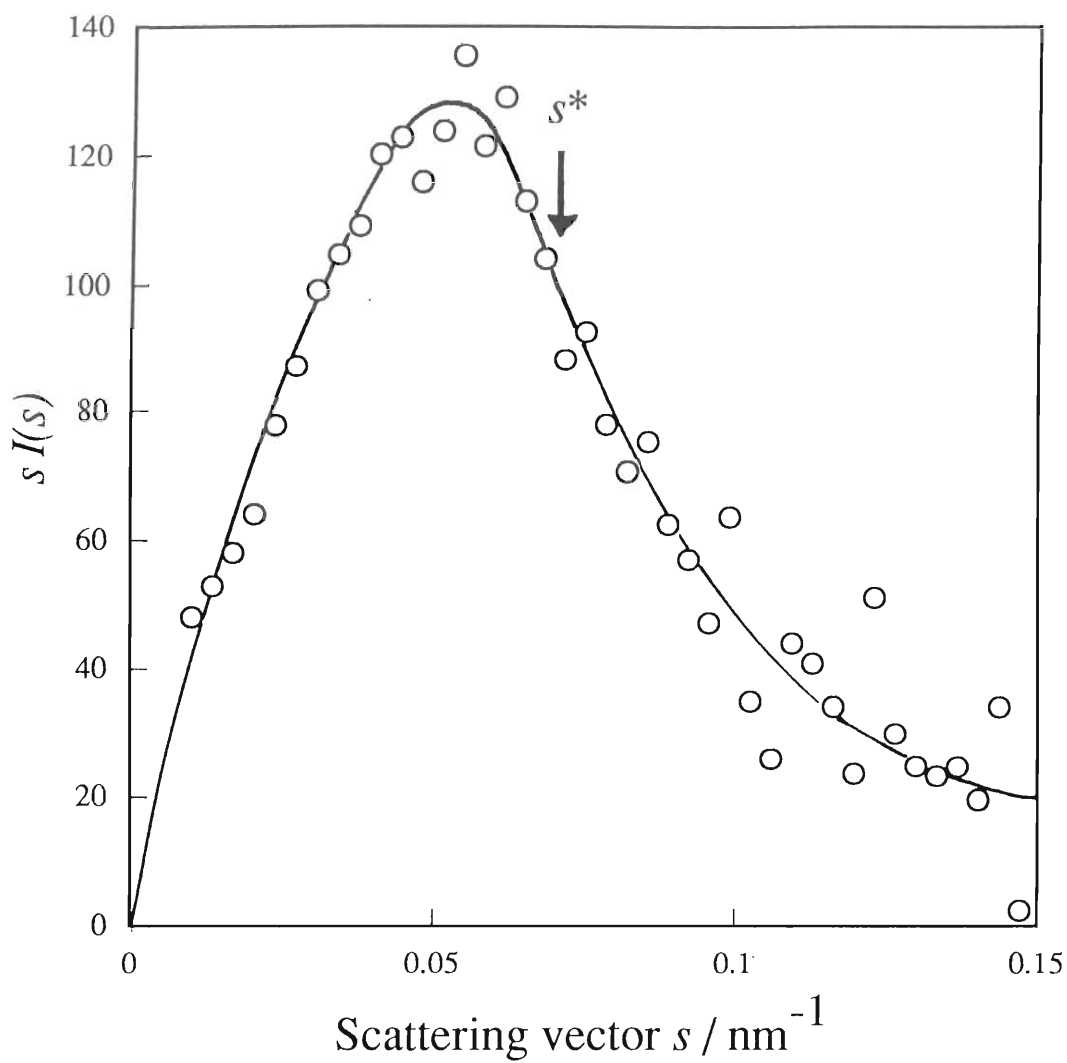


Fig. 37. A plot of detemination of invariant Q .

Table 4. Mean fibril diameter D , mean fibril spacing D_0 and fibril volume fraction v_f for PSF and PS at room temperature.

	D/nm	D_0/nm	v_f
PSF	8	14	0.4
PS ⁷⁾	6	13	0.2

いると考えられる。

エンジニアリングプラスチックは、汎用プラスチックよりも高温で使用する事ができるが、それでも高温で使用すると材料強度が低下することが知られており、この原因を明らかにするために、クレーズ構造の温度依存性を測定した。Fig.38.に80℃において生じたクレーズの散乱曲線を示す。Fig.35と異なり明瞭なピークが観察され、形成されたフィブリルの規則性が向上していることを示している。各温度の散乱曲線についてPorod解析した結果をFig.39.のPSFのクレーズの D および D_0 の温度依存性のグラフとして示す。両者とも約80℃までは、ほぼ一定であるが、150℃におけるそれぞれの値は約1.5倍になっている。この結果は汎用プラスチックであるPSについてのLAEDおよびSAXS⁵⁾の結果と非常に類似しており、クレーズを発生させる温度が T_g に近づくにつれて、 D および D_0 が急激に増加することがわかる。この増加の傾向は、分子の剛直性のために室温では活性相からの分子の流れ込みが起きにくいと考えられるエンジニアリングプラスチックであっても、クレーズの発生温度が T_g に近づくと分子の流動性が上がり、分子鎖がより流れ込みやすくなるためであると考えられる。また、室温においては、フィブリルがクリープすることで力学的エネルギーを吸収すると考えられるが、高温ではフィブリルの流動性が増加するため材料強度が低下すると考えられる。

5.4. まとめ

非晶性エンジニアリングプラスチックの破壊過程では、共にクレーズを生じることが確認された。エンジニアリングプラスチックに生じたクレーズは、大きさや発生密度に違いがあるが、基本的には汎用プラスチックのクレーズと類似した構造を持っている。エンジニアリングプラスチックも汎用プラスチックも、クレーズの発生機構はKramerの提唱したクレーズ／バルク界面に存在する活性層から分子鎖がほどけてフィブリル内に流れ込み、応力方向に成長すると

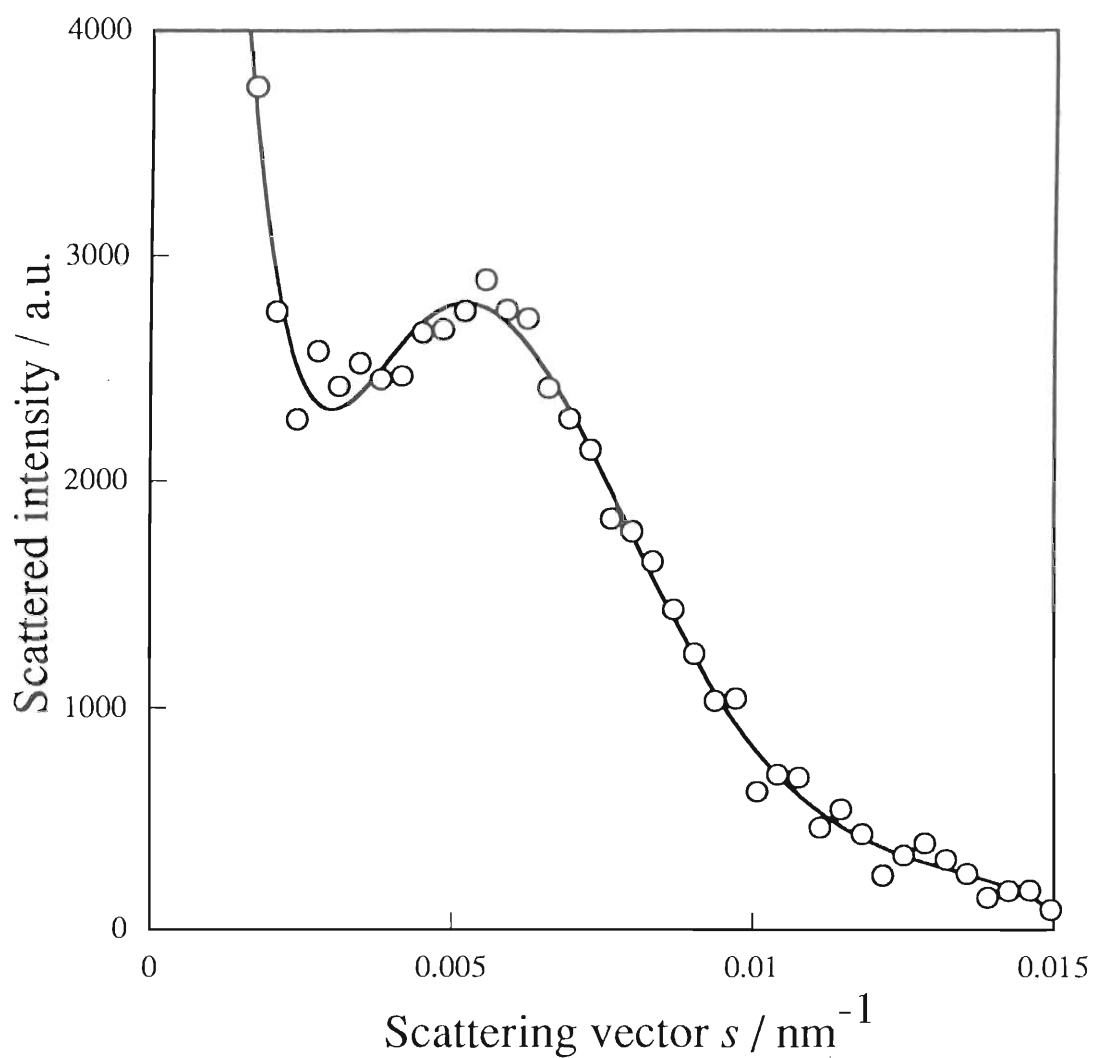


Fig. 38. Scattering curve from PSF at 80°C.

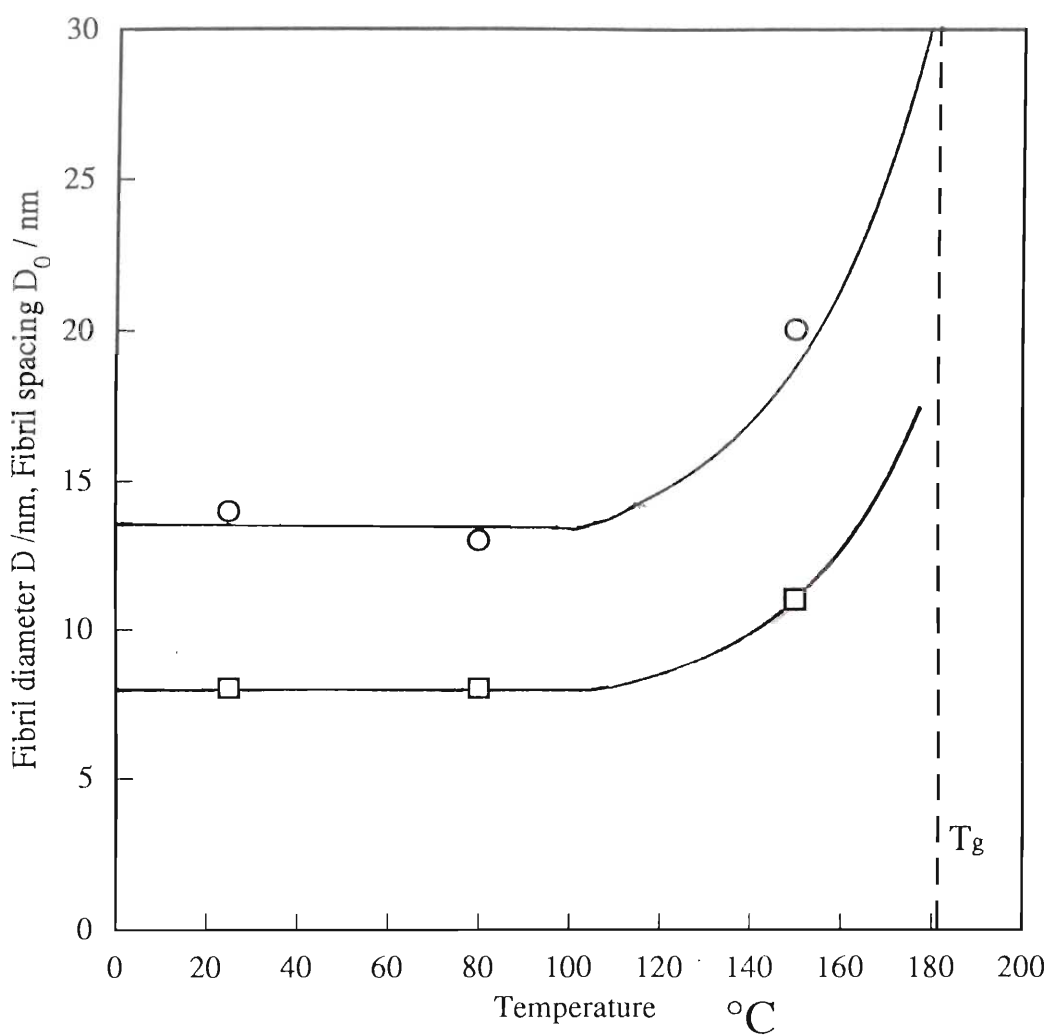


Fig. 39. Mean fibril diameter D and mean fibril spacing D_0 vs. temperature for craze grown in PSF.

いう表面引き込み機構に基づくと考えられる。フィブリルの破壊過程は、汎用プラスチックの場合では、分子鎖のフィブリルへの流れ込みが阻害されることでフィブリルがクレーズ／バルク界面で破断に至るが、エンジニアリングプラスチックでは、フィブリルを構成する物質がクリープし、フィブリルの中央で破断する。分子鎖の流動性は、分子自身の剛直性や分子鎖の絡み合いなどにより影響を受け、エンジニアリングプラスチックは汎用プラスチックより分子鎖の流動性が、フィブリル内に分子鎖が流れ込む前は低く、フィブリル内ではせん断のため分子全体が配向することにより流動性が増加し、フィブリルを構成するマトリックスが引き延ばされて応力方向に成長していくと考えられる。エンジニアリングプラスチックのフィブリル破断機構は、非晶性エンジニアリングプラスチックでは、個々のフィブリルが、クリープしフィブリルの中央部分で破断し、分子鎖の剛直性の為、その形状を維持する。汎用プラスチックの破壊機構とは大きく異なっており、これがエンジニアリングプラスチックの高強度性の原因であると考えられる。

エンジニアリングプラスチックの破壊過程に生じるクレーズの構造は、汎用プラスチックのクレーズと構造的には大差がなかったが、クレーズの大きさや発生密度は、エンジニアリングプラスチックの方が小さかったことも高強度性に影響を与えている可能性がある。

5.5 参考文献

- 1) E. J. Kramer and L. L. Berger, *Adv. Polym. Sci., Crazing in Polymers Vol.2* **91/92**, 1 (1989).
- 2) B. D. Lauterwasser and E. J. Kramer, *Phil. Mag.*, **A39**, 469 (1979).
- 3) T. Chan, A. M. Donald and E. J. Kramer, *J. Mater. Sci.*, **16**, 676 (1981).
- 4) A. C. M. Yang and E. J. Kramer, *J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed.*, **23**, 1353 (1985).
- 5) L. L. Berger, D. J. Buckley and E. J. Kramer, *J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed.*, **25**, 1679 (1987).
- 6) E. Paredes and E. W. Fischer, *Makromol. Chem.*, **180**, 2707 (1979).
- 7) H. R. Brown and E. J. Kramer, *J. Macromol. Sci. Phys. Ed.*, **B19**, 487 (1981).
- 8) I. Narisawa and M. Ishikawa, *Adv. Polym. Sci.*, **91/92**, 355 (1989).
- 9) D. E. Morel and D. T. Grubb, *Polymer*, **25**, 417 (1984).
- 10) H. Hayashi, N. Tsuruta, S. Yamagishi, T. Nakaoki and T. Maeda, *Rep.Progr. Polym. Phys. Japan*, **38**, 349 (1995).
- 11) H. Hayashi, N. Tsuruta and T. Nakaoki, *Rep.Progr. Polym. Phys. Japan*, **38**, 291 (1994).
- 12) C. J. G. Plummer and H. H. Kausch, *Polymer*, **34**, 305 (1993).
- 13) G. Porod, *Kolloid.Z.*, **125**, 51, (1952).
- 14) E. J. Kramer, *Adv, Polym. Sci.*, **52/53**, 1 (1983) .

6. 結晶性エンジニアリングプラスチックの破壊機構

6.1. 序論

汎用高分子に比較しエンジニアリングプラスチックは多くの優れた機能性を示すため、に様々な用途に使用されている。例えば、ナイロン系のポリアミドやポリアセタール系のポリオキシメチレンなど耐熱性が高く、機械的強度等に優秀な性能をもつ多くのエンジニアリングプラスチックが開発され、広く使用されるようになった。

ポリブチレンテレフタレート (PBT) は、5大エンジニアリングプラスチック (ナイロン、ポリアセタール、ポリカーボネート、変性ポリフェニレンエーテル、ポリブチレンテレフタレート) の中では、一番最後に登場したが、ガラス繊維との複合材料を中心として加工性や物性のバランスの良さ、電気的特性が優れていることから、急速に使用量が増加している。

エンジニアリングプラスチックの破壊機構に関する研究は先駆的ないくつかの研究^{1,2)}があるものの取り扱いの難しさからほとんど行なわれていない。今回、エンジニアリングプラスチックの優れた利点の1つである機械的強度に注目し、さらに強度特性を改善するためにエンジニアリングプラスチックを微視的、分子レベルで解明する必要がある

本研究では結晶性エンジニアリングプラスチックについて、透過型電子顕微鏡を用いて高強度性発現の機構を明かにしようとした。結晶性エンジニアリングプラスチックであるPBTを用いて、TEM観察の結果を非晶性ならびに結晶性汎用高分子のそれ³⁻⁹⁾と比較検討することで、結晶性エンジニアリングプラスチックの高強度性の原因を明かにした。

6.2. 実験

6.2.1. 試料

結晶性エンジニアプラスチックとして、Aldrich Chemical 製の PBT ($T_g=50^{\circ}\text{C}$ (DSC)、 $T_m=222^{\circ}\text{C}$ (DSC))の試料を用いた。これらと対比するための非晶性汎用高分子のアタクチックポリスチレン (aPS) は、和光純薬 (株) 製 ($M_w=220000$)、結晶性汎用高分子として第 4 章で述べたポリプロピレン (PP) を用いた。

6.2.2. TEM 観察用試料

TEM 観察用の試料は、Lauterwasser ら²⁾の示した手順に従い銅グリッド法により作成した。*o*-クロロフェノールの 3.8 w % の PBT 溶液を第 2 章で用いた膜張り器を使用し、流下速度 8 cm / min で流下させ、スライドガラス上に均一な薄膜を作成した。膜厚は、干渉顕微鏡で測定し 140 nm と決定した。その後、薄膜を清浄な蒸留水中で剥離させ、PBT でコートした焼きなました銅グリッドですくい取った。室温で乾燥後、溶媒蒸気で銅グリッドに薄膜を癒着させ延伸用試料とした。真空乾燥機で十分乾燥させた後、ひずみ速度 $1.3 \times 10^{-3} / \text{s}$ 、ひずみ 14 % まで室温で延伸した。

6.2.3. TEM 観察

クレーズ構造の経時変化を避けるため作成した試料は直ちに TEM 観察を行った。TEM 観察は日本電子の JEOL JEM 2000 EX II を使用し、加速電圧 200 kV で測定を行った。電子線照射による試料の損傷を防ぐために極力照射を弱めて観測した。明視野像ならびに広角電子線回折 (WAED) 像は、ネガフィルムとイメージングプレート (IP) に記録した。小角電子線回折 (LAED) は、ネガフィルムに記録した。カメラ長は、LAED で 4.93 m、WAED で 80 cm である。

6.3. 結果と考察

6.3.1. TEM 観察

Fig.40. (a) および (b) にそれぞれ結晶性エンジニアリングプラスチックである PBT と第 2 章で論じた PP のクレーズの TEM 像を示す。いずれの場合も球晶が観察され、PBT の球晶の直径は $2\sim 3\mu\text{m}$ で iPP の球晶と比較して約 $1/10$ の大きさである。Fig.40. (a) の PBT の TEM 像では、黒い円形の 1 つ 1 つが球晶で、その球晶の間を縫うように充填している灰色の部分がクレーズである。Fig.9. (b) の PP の TEM 像では、球晶とクレーズの位置関係が明瞭に示されている。PP では、球晶の界面間を生長するクレーズ (type1)、球晶の中心を通らず弦方向に成長するクレーズ (type2) ならびに球晶の中心から半径方向に成長するクレーズ (type3) の 3 種類が観察される。一方、PBT のクレーズは球晶界面間のみで成長しており、PP のクレーズよりも発生数も多い。PBT の球晶サイズが小さいため、クレーズは球晶を貫いて球晶内部を成長するよりも、球晶界面間に存在する非晶部分を通った方が成長しやすいためと考えられる。PP のクレーズと異なり、PBT のクレーズは球晶界面間の非晶領域でしか成長しないため、複雑に屈曲した形状になり、またクレーズの成長に寄与できる非晶が少ないため、開口幅は小さくなる。球晶サイズが小さいため界面の増加を招き、界面間でのクレーズが多数発生することで応力を支えていると考えられる。

Fig.41. に PBT のクレーズの拡大した TEM 像を示す。クレーズの分岐や屈曲部分を除けば、フィブリルはクレーズ界面に垂直に配向し、その直径や間隔は均一な構造を有しており、非晶性汎用プラスチックの PS のクレーズの構造に類似している。Fig.42. (a) に PBT のクレーズ内のフィブリル破断時の、(b) に PP のフィブリル破断部分の TEM 像を示す。PBT では、非晶性エンジニアリングプラスチックである PSF や PAR と同様にフィブリルがクリープしフィブリルの中央部分で破断している。それに対し、PP のフィブリルの破断部分の

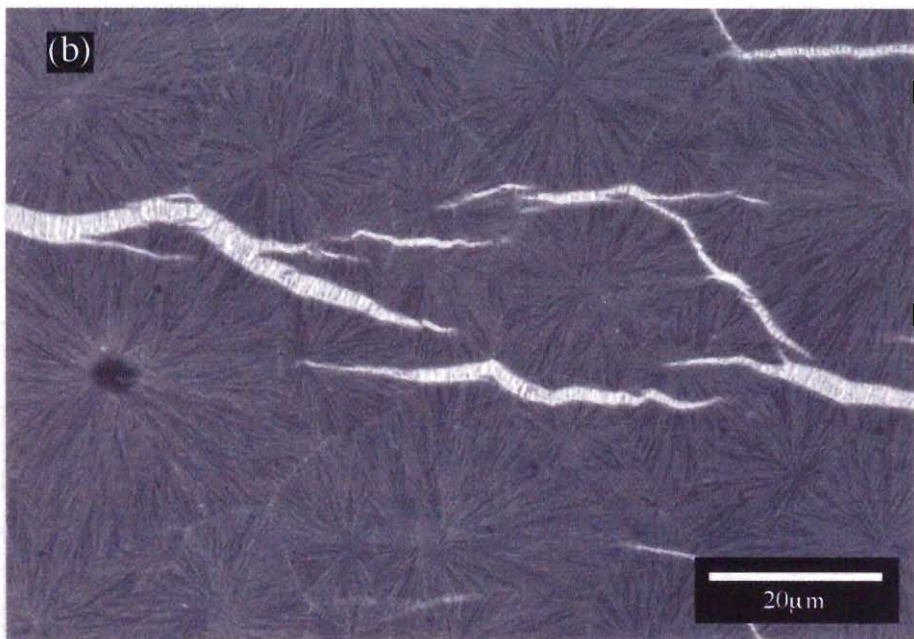
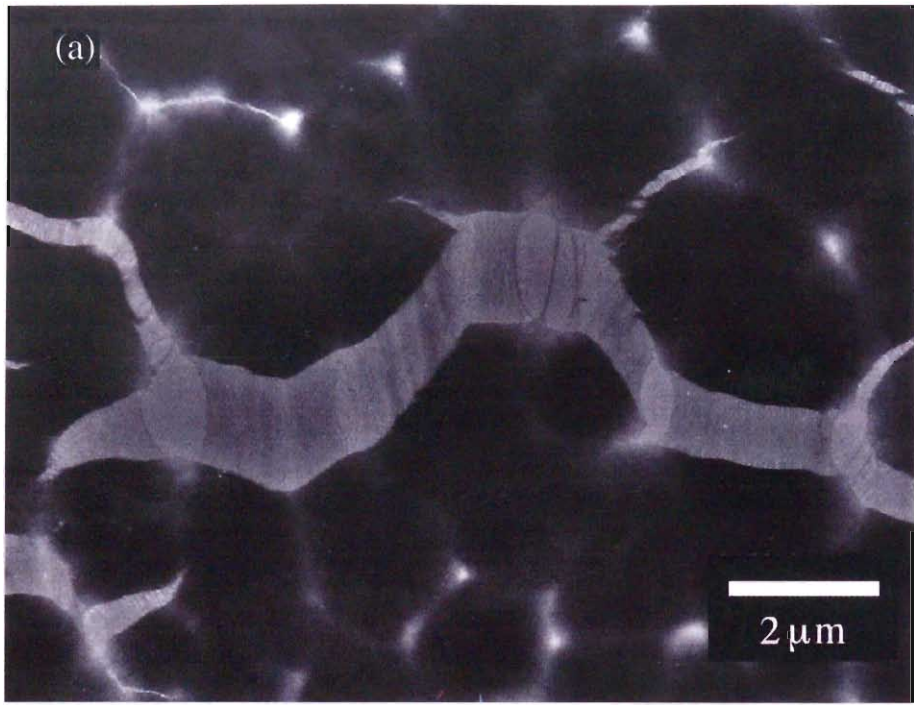


Fig. 40. TEM micrograph of crazes (a) in PBT and (b) in PP.

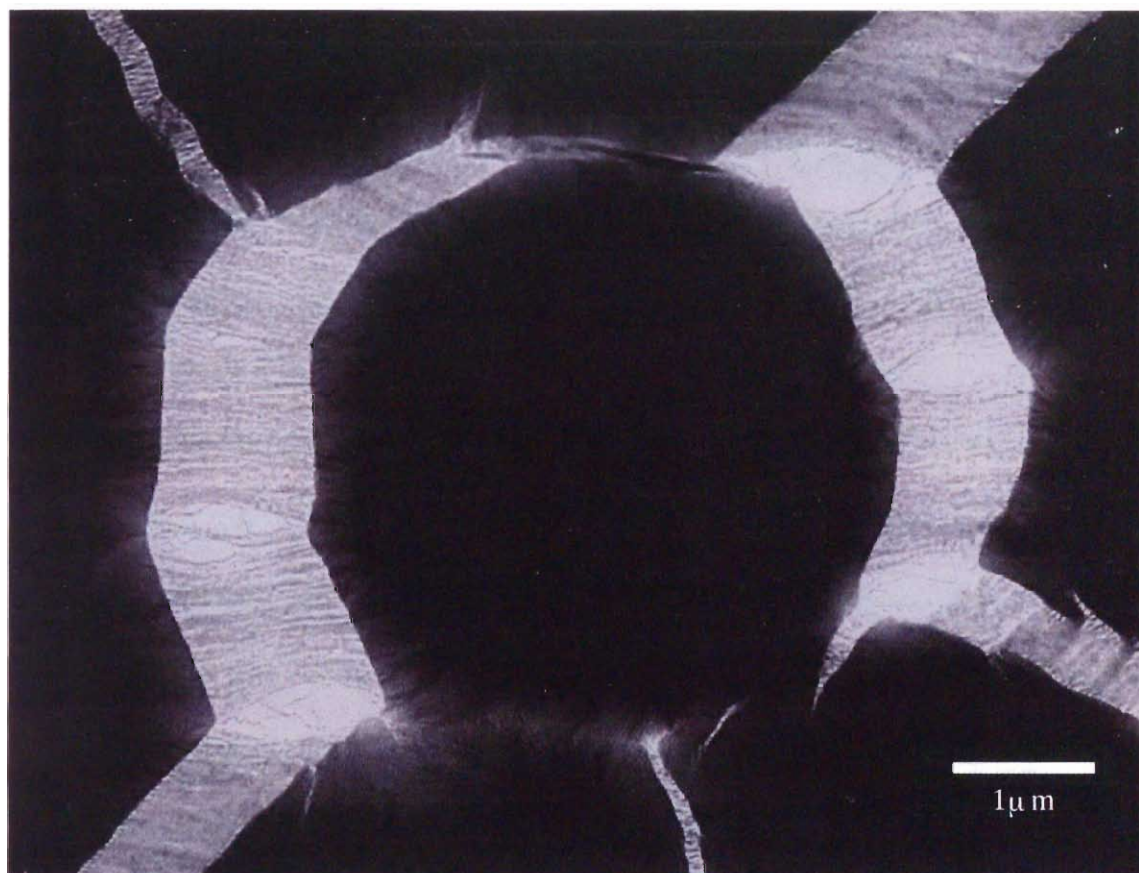


Fig. 40. TEM micrograph of crazes
(a) in PBT and (b) in PP.

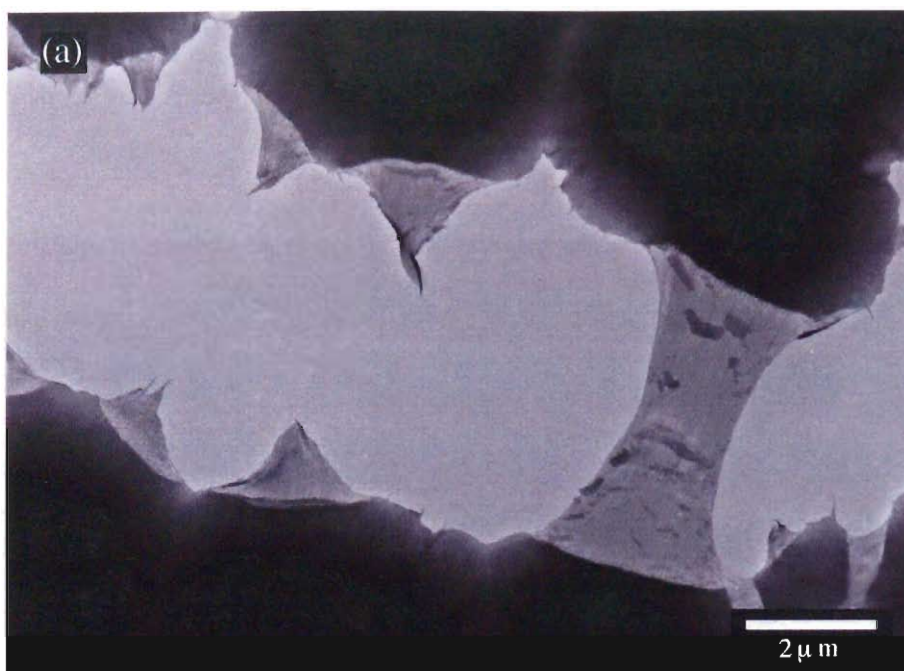


Fig. 42. TEM micrograph of fibrils broken down (a) in PBT and (b) in PP.

TEM 像からは、フィブリルはクレース／バルク界面付近で破断しているのがわかる。汎用高分子では、クレースが応力を支持できなくなるとフィブリルがクレース／バルク界面付近で破断するが、エンジニアリングプラスチックでは、フィブリルがクリープし中央から破断する。PSF や PAR では、個々のフィブリルがクリープし、その後フィブリルの中央部分で破断しているのに対し、PBT では、隣接しあったフィブリルが互いに癒合して新たに太いフィブリルを形成し、この太いフィブリルがクリープして破断に至る過程が観察される。結晶性エンジニアリングプラスチックのクレース内部のフィブリルの破断過程は、汎用プラスチックとも非晶性エンジニアリングプラスチックとも異なり、クレースが成長していくと、フィブリルは周りのフィブリルと融合し、力学的に安定な太い 1 本のフィブリルとなり、それがクリープすることで破壊に至ると考えられる。

6.3.2. クレーズの微細構造の解析

LAED 像から、フィブリルの形状を求めた。フィブリルの体積分率は、第2、5章で述べた質量厚さを光学密度に換算して求める Lauterwasser の手法²⁾にしたがった。

$$v_f = 1 - \frac{\ln(\phi_{\text{craze}} / \phi_{\text{film}})}{\ln(\phi_{\text{hole}} / \phi_{\text{film}})} \quad (1)$$

PBTの体積分率は $v_f = 0.29$ となった。Fig.43. に示す LAED 像の s_x 方法のフィブリル散乱のストリークをスキャンして求めた散乱曲線を Fig.44. に示す。この散乱曲線を Porod 解析^{6,11,12)} することでフィブリルの平均直径 D 、平均間隔 D_0 を求めた。

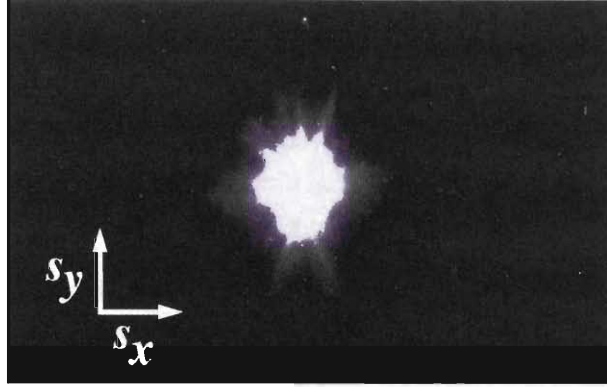


Fig. 43. LAED pattern from craze in PBT.

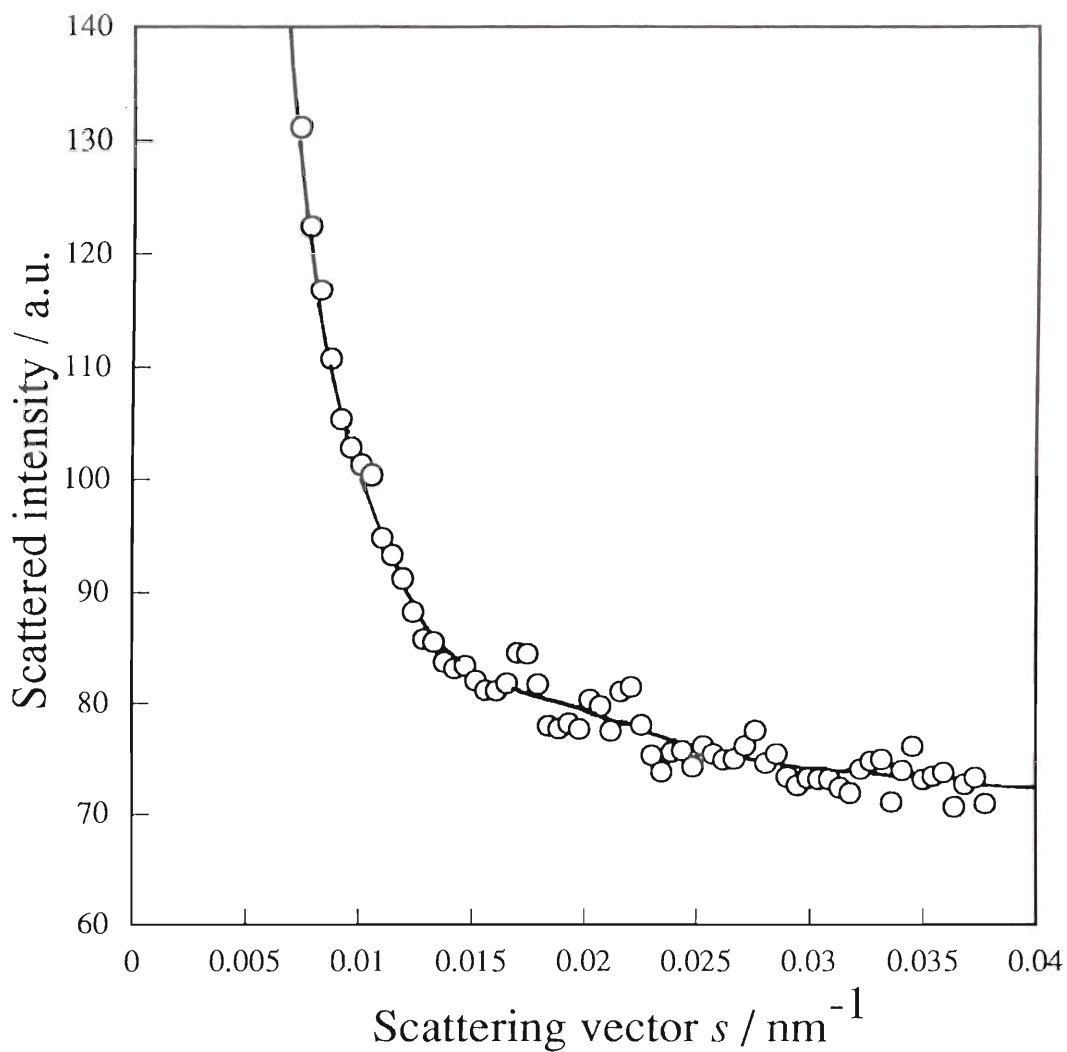


Fig. 44. A plot of the scattered intensity $I(s)$ vs. scattering vector s for the LAED pattern.

Table 5. Mean fibril diameter D , mean fibril spacing D_0 and fibril volume fraction v_f for PBT and PP at room temperature.

	D/nm	D_0/nm	v_f
PBT	23	43	0.29
PP	31	65	0.22

$$\bar{D} = \frac{1}{\pi^3 (1 - \nu_f)} \frac{Q}{k_1} \quad (2)$$

$$D_0 = \frac{D}{\sqrt{\nu_f}} \quad (3)$$

その結果、 $D = 23 \text{ nm}$ 、 $D_0 = 43 \text{ nm}$ となった。結晶性汎用高分子のPP⁹⁾と比較しても大差なく、エンジニアリングプラスチックの高強度性がフィブリルの形状に起因しているとは考えにくく、むしろ破壊過程の相違が、高強度性に影響している。

6.3.3. 広角電子線回折

Fig. 45. (a), (b) および (c) にそれぞれ PBT 試料中のクレーズの無い部分、クレーズ内の延伸途中のフィブリルおよび破断直前まで引き延ばされたフィブリルからのWAED像を示す。Fig. 45. (a) には、均一なデバイ・シェラー環が観察され、球晶を構成する微結晶が視野範囲内において等方的に分布していることを示している。Fig. 45. (b) には回折点と分布帯が観察されることから、一軸延伸によりフィブリルを構成する微結晶が応力方向に配向していることを示している。Fig. 45. (c) では、Fig. 45. (b) よりさらに微結晶の配向が進んでいることが観察される。

6.4. まとめ

結晶性エンブラの破壊過程では、共にクレーズを生じることが確認された。PP の場合と異なり、PBT では、球晶の界面間しかクレーズは生じなかった。クレーズの発生量はPPより多く、開口幅が小さいことからPBTではクレーズの数を稼ぐことで応力を吸収していると示唆される。クレーズの発生機構は、

(a)



(b)



(c)

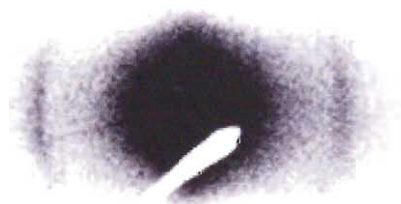


Fig. 45. Wide-angle electron diffraction pattern of PBT ;
(a) undeformed region, (b) moderately stretched fibrils,
(c) fibrils immediately before breakdown. The load
direction is horizontal.

Kramer の提唱したクレーズ／バルク界面に存在する活性層と呼ばれる、応力により歪み軟化した層から分子鎖がほどけてフィブリルに流れ込み、応力方向に成長するというモデルに基づくとしても、フィブリルの破壊過程は、分子鎖の剛直性によりフィブリルの成長は説明しづらい。むしろ、フィブリル内の分子鎖が、せん断やずりを起こすことによって、フィブリルを構成するマトリックスが引き延ばされて応力方向に成長していくと考えられる。結晶性エンジニアリングプラスチックでは、フィブリルが癒合し大きなフィブリルを形成し、それがクリープ破断を起こしており、汎用プラスチックの破壊過程と大きく異なっていた。フィブリルの直径 $D=23\text{nm}$ 、間隔 $D_0=43\text{nm}$ でPPのTEMの結果（第4章）と大差なく、破壊過程が汎用高分子、非晶性エンジニアリングプラスチックと完全に異なったことから、破壊過程の相違が結晶性エンジニアリングプラスチックの高強度性に影響している。

6.5. 参考文献

- 1) E. J. Kramer and L. L. Berger, *Adv. Polym. Sci., Crazing in Polymers Vol.2* **91/92**, 1 (1989).
- 2) B. D. Lauterwasser and E. J. Kramer, *Phil. Mag.*, **A39**, 469 (1979).
- 3) T. Chan, A. M. Donald and E. J. Kramer, *J. Mater. Sci.*, **16**, 676 (1981).
- 4) A. C. M. Yang and E. J. Kramer, *J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed.*, **23**, 1353 (1985).
- 5) L. L. Berger, D. J. Buckley and E. J. Kramer, *J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed.*, **25**, 1679 (1987).
- 6) E. Paredes and E. W. Fischer, *Makromol. Chem.*, **180**, 2707 (1979).
- 7) I. Narisawa and M. Ishikawa, *Adv. Polym. Sci.*, **91/92**, 355 (1989).
- 8) D. E. Morel and D. T. Grubb, *Polymer*, **25**, 417 (1984).
- 9) 石川 優、小林裕二、高分子論文集、 52巻、141 (1994)
- 10) G. Porod, *Kolloid.Z.*, **125**, 51, (1952).
- 11) H. R. Brown and E. J. Kramer, *J. Macromol. Sci. Phys.*, **B19**, 487 (1981).
- 12) E. J. Kramer, *Adv. Polym. Sci.*, **52/53**, 1 (1983) .

7. 総括

第1章ではこれまでの高分子の破壊過程についての研究について述べ、この論文の内容について述べた。

第2章では、TEM 観察により結晶性高分子である PP にもクレーズが発生することを確認した。その微細構造は、非晶性高分子の PS に類似した構造を持つことが TEM 観察より明らかにされた。また、クレーズの生長は球晶の存在の影響を受けることが観察された。結晶性高分子のクレーズ内部のフィブリルの破壊過程は、クレーズ/バルク界面で起きており、非晶性高分子のそれと類似していたことから、結晶性高分子のクレーズの発生・成長機構が、非晶性高分子同様に表面引き込み機構であると示唆される。

第3章では、SAXS の絶対強度測定を利用した新規なクレーズ内部のフィブリルの体積分率の測定法を提案した。クレーズの研究に多く用いられる PS を試料として、新規測定方法を検証した結果、PS の体積分率は $v_f = 0.26$ となり、従来の測定方法と比較して大差がなく、今回提案した方法が、クレーズ内部のフィブリルの体積分率測定法として妥当であると判断した。

第4章では、結晶性高分子である PP の脆性破壊に伴う微細構造を実時間測定した。その結果、脆性破壊に伴う微細構造の経時変化を測定することに成功した。PP の脆性破壊過程は、試料の降伏点以降の延伸でクレーズを生じ、フィブリルが規則的配列を持ったまま、クレーズが生長していくことが、散乱曲線の経時変化から確認できた。散乱曲線のテールエンド解析である Porod 解析からは、脆性破壊過程において、フィブリルの直径、間隔が一定で推移することが確認できた。またクレーズ降伏応力 σ_c とフィブリル直径 D の積が破壊過程において一定であった。これらから、結晶性高分子である PP の脆性破壊

過程が、非晶性高分子の脆性破壊機構である表面引き込み機構であるといえる。

第5章では、非晶性エンジニアリングプラスチックの破壊過程を解明した。非晶性エンジニアリングプラスチックでもクレーズを生じ、その微細構造は、非晶性汎用高分子であるPSのクレーズに類似していた。しかし、クレーズ内部のフィブリルの破断過程は、非晶性汎用高分子と異なり、フィブリルがクリープし、フィブリル中央部分から破断した。

第6章では、結晶性エンジニアリングプラスチックの破壊過程を解明した。結晶性エンジニアリングプラスチックもクレーズを生じ、クレーズは、結晶性汎用高分子同様、球晶の影響を受けていることが確認できた。しかし、結晶性エンジニアリングプラスチックのクレーズは球晶界面のみで生長していた。結晶性エンジニアリングプラスチックのフィブリルの破断過程は、非晶性エンジニアリングプラスチックとは異なり、クレーズが成長していくと内部のフィブリルは、隣接したフィブリルと癒合して一本の大きなフィブリルを形成する。このフィブリルがクリープし、中央部分で破断することにより破壊を生じる。

フィブリルの形状は、汎用高分子、非晶性エンジニアリングプラスチックと結晶性エンジニアリングプラスチックでは、あまり大差なく、ほぼ同程度であり、フィブリルの形状がエンジニアリングプラスチックの高強度性に影響を与えているとは考えにくい。フィブリルの破壊過程は、汎用高分子、非晶性エンジニアリングプラスチック、結晶性エンジニアリングプラスチックでそれぞれ異なっており、この相違がエンジニアリングプラスチックの高強度性に影響を与えていると示唆される。

論文一覧

- 1) H. Hayashi, N. Tsuruta and T. Nakaoki, Determination of Fibril Volume Fraction in Polymer Crazes by Small-Angle X-Ray Scattering. *Rept. Prog. Polym. Phys. Japan*, 37, 289, (1994).
- 2) H. Hayashi, N. Tsuruta and T. Nakaoki, Real-Time Small-Angle X-Ray Scattering Study on Crazes in Polypropylene during Tensile Fracture. *Rept. Prog. Polym. Phys. Japan*, 37, 291, (1994).
- 3) H. Hayashi, N. Tsuruta, H. Yoshitani, T. Nakaoki and T. Maeda, Craze Microstructure in Polysulfone by Small-Angle X-Ray Scattering and Transmission Electron Microscopy. *Rept. Prog. Polym. Phys.* 38, 345, (1995).
- 4) H. Hayashi, N. Tsuruta, S. Yamagishi, T. Nakaoki and T. Maeda, Electron Microscopic Studies on Microstructure of Crazes in Isotactic Polypropylene. *Rept. Prog. Polym. Phys.*, 38, 349, (1995).
- 5) High Temperature Crazing in Amorphous Engineering Plastics as Revealed by Small-Angle X-Ray Scattering. *Rept. Prog. Polym. Phys. Japan*, 39, 371, (1996).
- 6) H. Hayashi, N. Tsuruta, H. Yoshitani, T. Nakaoki and T. Maeda, A Selected-Area Electron Diffraction Study on Microstructure of Crazes in Polypropylene during Brittle Fracture. *Rept. Prog. Polym. Phys. Japan*, 39, 375, (1996).
- 7) 鶴田 望・柘植 康仁・前田 尚志・中沖 隆彦・林 久夫, エンジニアリングプラスチックの破壊の微視的メカニズム, 高分子論文集 54巻 199 (1997).
- 8) N. Tsuruta, T. Nakaoki and H. Hayashi, A new method of fibril volume fraction in polymer crazes by small-angle X-ray scattering. *Polymer Bulletin*, 39, 201 (1997)

謝辞

この研究を行なうにあたり、懇切丁寧にご指導、ご助言をいただいた林 久夫教授には、心から感謝いたします。

助手の中沖隆彦先生には、様々なご助言、ご指導をいただき心から御礼申し上げます。

この研究に必要な技術についてご指導いただいた前田尚志先生に心から御礼申し上げます。

最後に、これまで一緒に研究してきた林研究室の皆様に心から感謝いたします。

