



新しいX線テレビによる高分子材料の 延伸と変形過程の回折実験

大石 泰生, 植村 明夫^{a)}, 雨宮 慶幸^{b)}

住友化学工業筑波研究所, ^{a)}住友化学工業石油化学品研究所, ^{b)}高エネルギー物理学研究所放射光実験施設

Structural Study of Polymers under Stretch Using a New X-ray TV Detector

Yasuo OHISHI, Akio UEMURA^{a)}, and Yoshiyuki AMEMIYA^{b)}

Tsukuba Research Lab., Sumitomo Chemical Co-Ltd., Tsukuba, Japan.

a)Petrochemical Research Lab., Sumitomo Chemical Co-Ltd., Chiba, Japan.

b)Photon Factory, Tsukuba, Japan.

Time-resolved synchrotron radiation small angle X-ray scattering experiment to investigate the structural change of polyethylene during stretching have been made by utilizing a new X-ray TV detector installed at the Photon Factory. This X-ray TV detector specially developed for real-time measurements of diffraction patterns employs an X-ray image intensifier with a Be-window of a 150 mm diameter. The TV detector has a sensitivity and a time resolution of 30 frames per second. This capability allows us to observe weak SAXS patterns in a time-resolved mode.

1. はじめに

高分子材料の延伸による変形や破壊において、ポイドの発生等のサブミクロンのスケールから、結晶やその二次的な構造の変態、フィブリルの形成等のナノメータのスケールまで、経過と共に構造変化がつきつぎに起こる。このような変形過程に関する構造解析には、時分割法によるX線小角散乱(SAXS)や広角回折(WAXD)測定実験が重要な情報を与え、かつ、異方性を持った変形であるため、その際の二次元検出器の使用が不可欠である。今回、ポリエチレン(PE)試料の延伸と変形過程に関して、我々は新しく開発されたX線テレビ¹⁾の利用を検討し、初めてのSAXSパターンのリアルタイム観察を実現したので、その結果

を報告する。

通常の実験室系では、今回報告する延伸実験のような数秒で完了してしまう系の時分割測定を行った場合、特にSAXSに関しては、シグナル強度が極端に不足するため、満足な散乱、回折パターンの測定は困難であった。したがって、過去に行われたPEの延伸と変形過程の報告²⁾では、その延伸途中で一旦静止させて保持し、そのまま長時間X線フィルムを露光する方法で行われた。しかしながら、この方法では、当然、その露光の最中に緩和現象に伴った構造変化が起こるので、その場観察が行える測定技術の必要性が提唱されていた。

これまで、我々は高エネルギー物理学研究所放射光実験施設(KEK-PF)において、高輝度光源

である放射光と、感度やダイナミックレンジ等に優れた特長を有するイメージングプレート (IP) を用いて、高分子材料の延伸と変形時における SAXS と WAXD の時分割測定を行ってきた³⁾。実験には我々の開発した高速 IP 交換機⁴⁾ を用い、1 秒以下の時間分解能で良好な散乱パターンを得ることができた。その結果により、延伸変形現象に関する動的構造解析への新しい可能性を示すことができた。しかしながら、実験中多数の IP を読み取る必要がある為に多くの時間を費やす上、相変態や破壊の時間発展のサブ秒より速い現象を観察し記録することは技術的に困難であった。そこで我々は、これらの欠点を補え、さらに新しい実験領域の開拓を担う検出器として期待されている X 線テレビシステムの利用を検討し、今回これを用いて実験を行った。

2. X 線回折用 X 線 TV システム

現在、KEK-PF で R & D が行われている回折実験用 X 線テレビシステムは、1) X 線イメージングインテンシファイヤー、2) 光学系 (光学レンズまたは光ファイバー)、3) 撮像素子、4) データ取り込み部からなる 4 段の部位で構成されている (Fig.1)⁵⁾。我々の実験では、新たに開発された有効径 150mm を有するベリリウム窓付き X 線イメージングインテンシファイヤー (浜松ホトニクス) を装備したものを使用した。これは X 線回折像の撮影を目的として開発されたものであり、通常の X 線テレビに比べて格段に広い有感面積を有するのが大きな特長である。また、このイメージングプレートと同等以上の感度が実現されている。

次に、撮像素子には、1) 積分型冷却 CCD、2) CCD (テレビレート)、3) ビジコンタイプの撮像管等の各種を目的毎に選択して使用できる。これらとイメージングインテンシファイヤーの組み合わせで、他のシステムでは得られなかった S/N 比の良い画像を得ることが可能になった。今回我々は、

ハイセルビコン (日立電子) を撮像素子として組み込んだ X 線テレビシステムを用いた。その理由は、シグナルの増幅機能を有するため、感度が非常に良いこと、また、テレビレートで 1 秒間に 30 コマの撮影が可能であるので、高い時間分解能を実現できることである。Fig.2 に今回の実験で使用したシステムの構成図を示す。

今回の実験においては、我々は撮影したデータを S-VHS ビデオテープにアナログ式で記録しているが、直接、高速 ADC によってデジタル交換して、それを計算機に取り込むことも可能である。アナログ方式では、広いダイナミックレンジを確保することが困難であったが、多数の測定や長時間の録画等を要する実験に際しては非常に有効であった。

3. 延伸実験と SR-SAXS

(1) BL-15A の X 線小角散乱測定装置

Fig.3 に現在の KEK-PF, BL15A (X 線小角散乱実験ステーション⁶⁾) の光学系を示す。PF2.5GeV ポジトロン蓄積リングから得る入射 X 線は、全反射湾曲ミラーとモノクロメータによって実験ハッチ内の X 線検出器の位置 (光源より 22m) で集光するように調節されている (Fig.3(a))。全反射ミラーは、垂直方向の集光を行うと共に、高次波のカットが目的である。さらに、モノクロメータには 2 等辺 3 角形の頂点を押し湾曲させた形の Ge 結晶を用いており、通常 0.150nm の入射 X 線に単色化したうえで水平方向の集光を行っている。現在、焦点位置では垂直 0.80 × 水平 0.74mm のビームサイズが実現されている。

X 線検出器には、1) 一次元位置敏感型検出器 (PSPC)、2) IP 及び IP 高速交換機、3) 今回の X 線テレビを選択して使用する。また、スリット系、試料部、真空パス及びダイレクトビームストッパー部は、Fig.3(b) の様に光学レール上に配列され、実験に必要な光学配置を組む自由度が確保されている。試料部には各実験者が用意したアタ

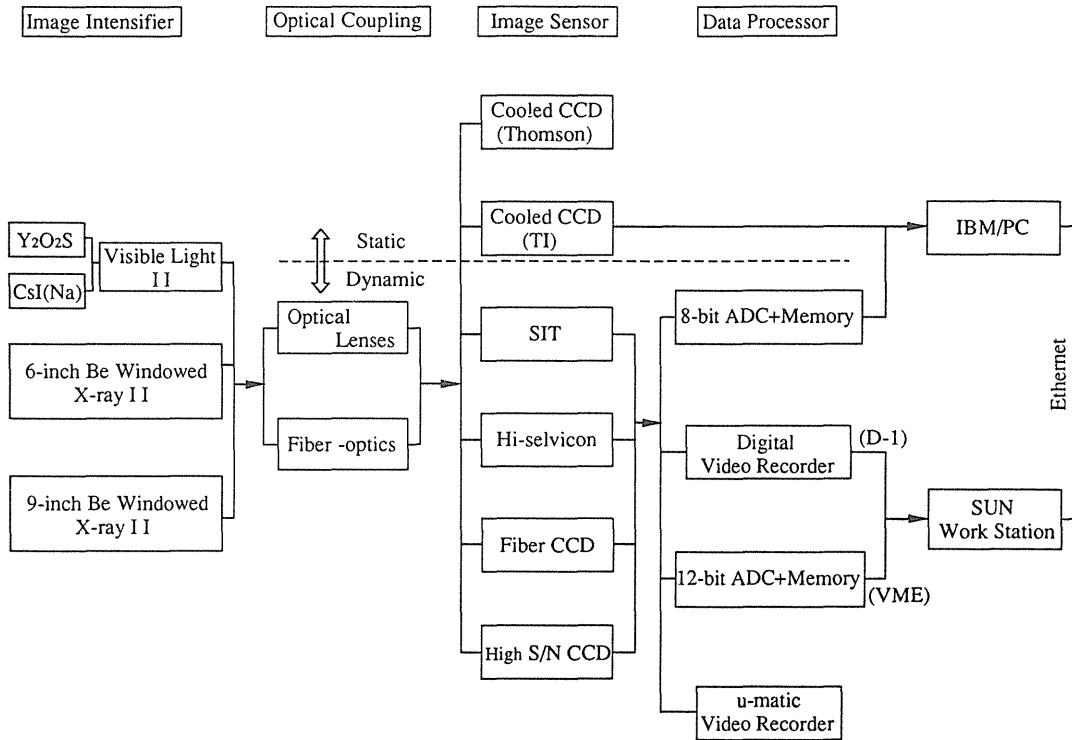


Fig.1 Block diagram of the X-ray TV detector at Photon Factory.

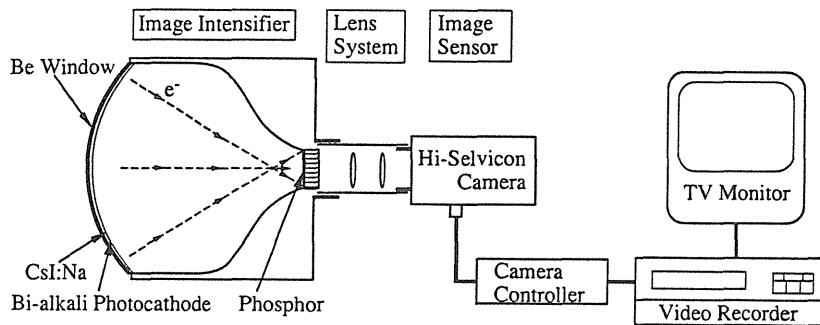


Fig.2 Schematic illustration of the X-ray TV detector which utilizes the Be-window X-ray image intensifier together with a Hi-selvicon as an image sensor.

ッチメントを装着できるようになっており、我々は専用に開発したガス吹付式の温度制御装置と試料加熱延伸装置を使用している。

観測する散乱角の範囲は、光学レール上の試料部とX線検出器間の距離を調整(50~2500mm)することによって決定する。我々が本装置を使用して観測できる範囲は、角度 θ に関して0.03~20degree, 波数 Q にして $0.05 \sim 25 \text{ nm}^{-1}$, 実空間でのサイズに換算して $0.2 \sim 125 \text{ nm}$ となっている。分解能に関しては、X線検出器によって異なる

が、 $\delta\theta/\theta \leq 10^{-3}$ 程度となっている。

(2) 試料延伸実験装置

Fig.4に、我々が開発した延伸装置(製作:シグマ光機)の概念図⁷⁾を示す。試料の延伸は、その両端をチャックで挟み両側に均等に引っ張る形で行う。この時、両チャックが等しい距離だけ反対方向に移動するので、試料中心部に常にX線が照射される機構になっている。延伸の速度はステップモータへのパルススピードで制御し、最低1.

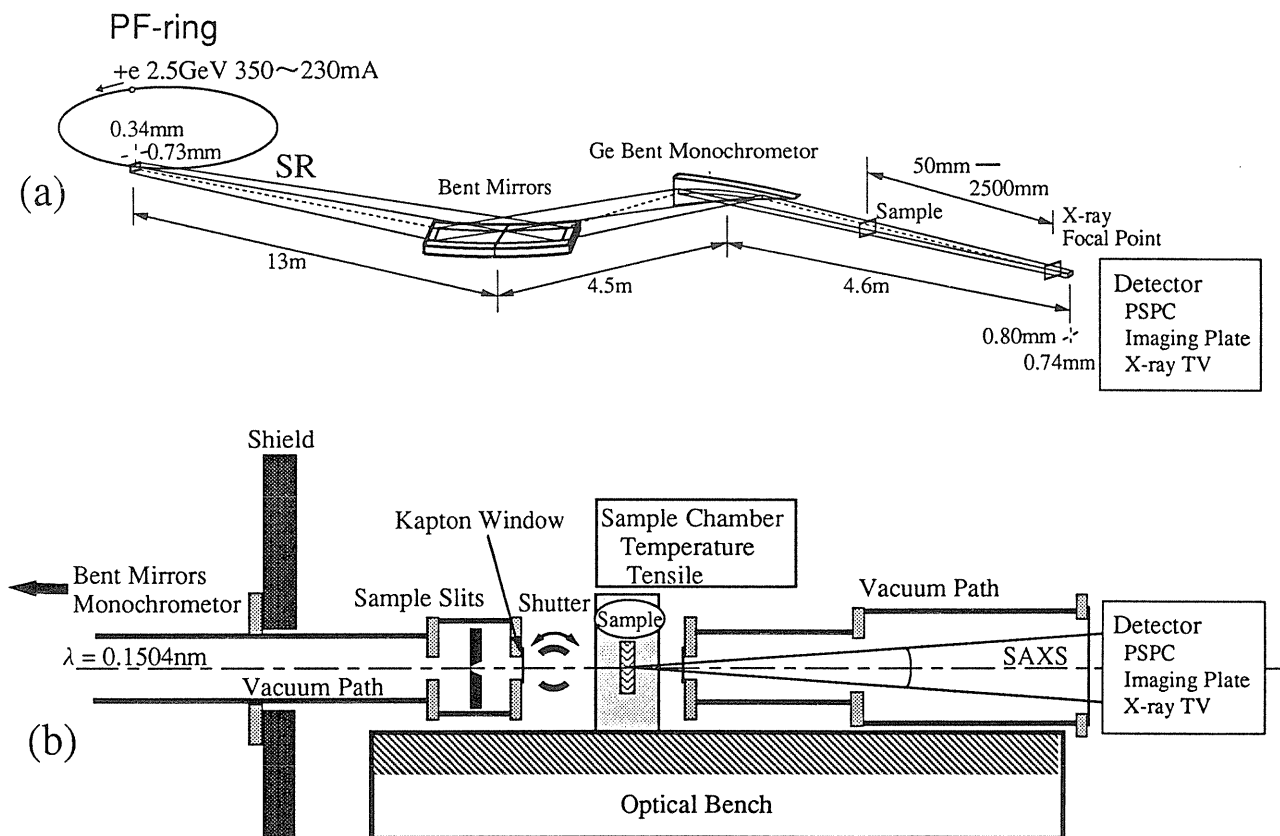


Fig.3 Schematic view of the aligned SAXS instruments (BL-15A at Photon Factory). (a) X-ray optics, (b) the experimental assembly are shown.

44から最大172mm/分で延伸することができる。延伸距離はポテンショメータで、延伸時の発生張力はロードセルによって検出され、歪 (Strain, 延伸距離) と応力 (Stress, 張力) の相関曲線 (S-S curve) を測定することができる。本装置は、設計上の規格として最大200kg重までの負荷を加えることが可能である。また、試料室を加熱する機構を有し、室温付近から150℃程度までの高温延伸実験を行うことができる。

我々は、本加熱延伸実験装置をBL-15Aの光学系に組み込み、PE等の結晶性高分子やポリマーアロイに関する延伸及び破壊機構についての、時分割SAXS及びWAXDの観測と解析を行ってきており、現在も継続進行中である。

(3) PEの延伸変形

PE等の結晶性高分子は、熔融状態や濃厚溶液か

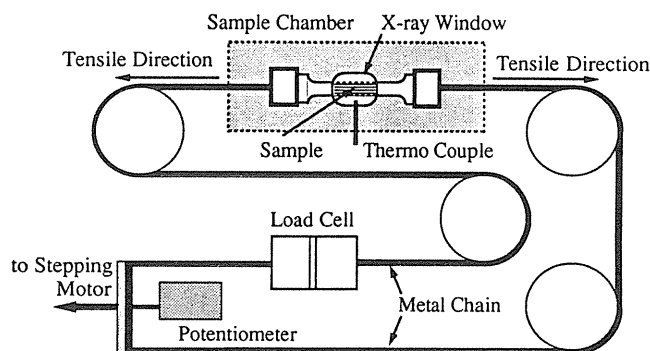


Fig.4 Schematic illustration of the stretching machine.

ら結晶化させた場合、スケールが大きくなるにしたがって、分子鎖の結晶化によるラメラ晶からその積層構造、さらに高次構造である球晶の形成へと拡大していくことが知られている。Fig.5に示すのはその模式図である。PE結晶は、通常分子鎖をC軸方向にとる斜方晶系の結晶構造をしており、その分子鎖を折り畳みながらラメラ晶を形成する。

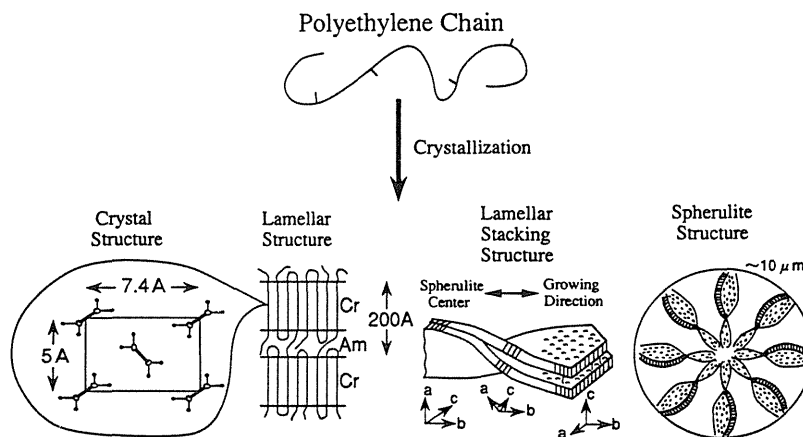


Fig.5 Illustrations of polyethylene crystal, lamella, and spherulitic structure models.

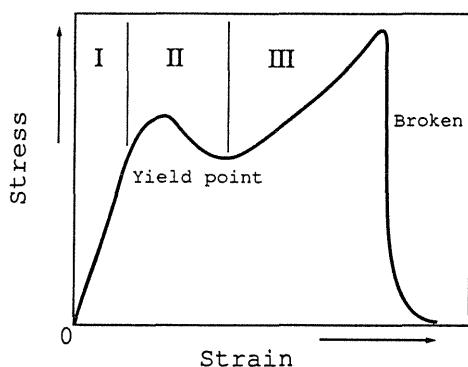


Fig.6 Typical stress-strain curve (S-S curve) of a polyethylene sheet during a tensile test.

ラメラ晶(高密度層)はそれらの間の非晶部(低密度層)と共に10~30nm程度の長周期構造を構成するので、SAXSパターンに回折リングが観測される。このラメラ晶は結晶化が進むに連れて、中心の結晶核から放射状に捻じれながら成長して直径数~数10 μ m程度の球晶を形成する。

PE試料に一軸延伸を加えたときの典型的な応力(Stress)-歪(Strain)の関係は、Fig.6に示す様な曲線(S-S curve)を描くことが知られている。最初、延伸量の小さい間、S-S curveは直線関係を示し、弾性変形の領域(I)にあるが、その後、降伏点(Yield point)が現れて塑性変形が始まる。降伏点以降は極大値と極小値を示す領域(II)が出現した後、右上がりのカーブを示しながら(領域III)、やがて破断に至る。我々は領域(III)の

近傍における急激な変形現象に関して興味を持ち、動的構造解析を行ってきた。

4. 最近の実験結果と考察

(I) PEシートの延伸実験

以下に、最近我々がこの新しいX線TVシステムを用いて行った測定例を紹介したい。延伸実験に用いた試料は、低密度ポリエチレン(LDPE)の熱プレスシートである。試料の厚さは1mmで、試料を挟むチャック間距離を35mmとし、室温下において172mm/分の速度で延伸した。試料からX線テレビ間の距離は、SAXSモードで2100mm、WAXDモードで80mmに設定して測定を行った。

Fig.7に延伸に伴うSAXS(1)及びWAXD(2)のパターン変化を示す。これは1画面を各画素(640 \times 480pixel)あたり8bitの階調にデジタル化した後、画像処理プログラム(Macintosh上で実行)を用いて整列させ、カラーコピー機でオンラインにプリントアウトしたものである。降伏点近傍での急激なパターン変化がわかりやすいように、0.53秒毎に表示した。ここで、延伸方向は紙面赤道線方向に取る。なお現在のところ、SAXSとWAXDの測定を同時に行えていないので、図中のSAXS、WAXD両パターンを完全に同期して表示したものではない。延伸前には、SAXSパターンに見られるラメラの長周期による

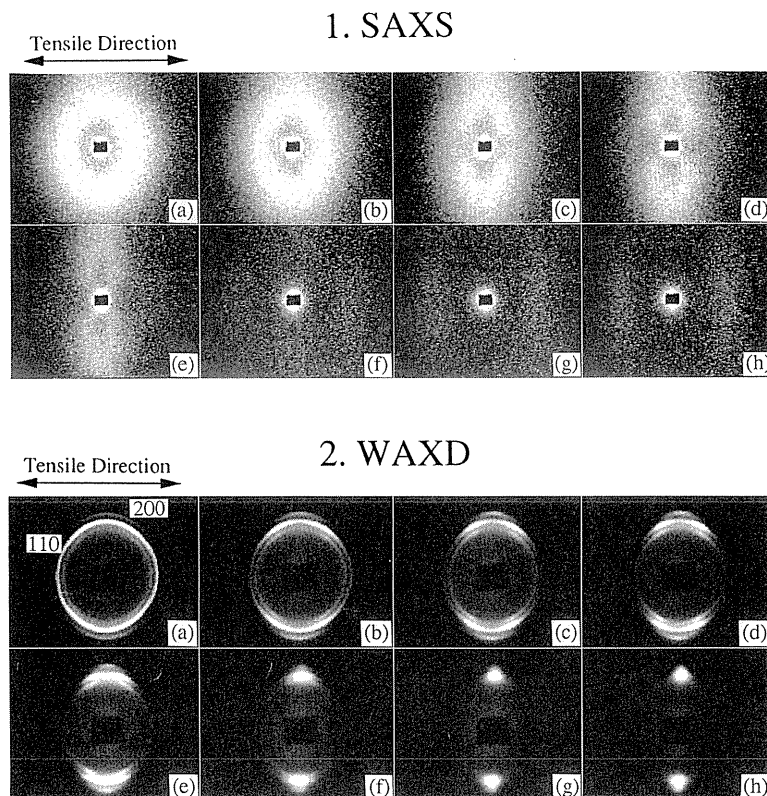


Fig.7 Time-resolve (1) SAXS and (2) WAXD patterns from drawn polyethylene sheet around a yield point using the X-ray TV detector system. The time-resolution of this system was 1/30 sec, but patterns shown were printed at an interval of 0.53 sec.

回折リングは波数 $Q = 0.60\text{nm}^{-1}$ ($Q = 4\pi \sin \theta / \lambda$) のところに現れている。同時に WAXD では、斜方晶系の 110 (内側の強いリング) と 200 (110 の外側) 反射等が観察される。

Fig.6 の S-S curve に即して説明すると、弾性領域 (I) の終了付近、降伏点直前では、SAXS のラメラの長周期による回折リングが延伸方向に僅かに楕円形に変化して行く様子が観察される (Fig.7-1(a),(b))。降伏点以降、リングの赤道線上の部位が急激に低角側へと移動し (Fig.7-1(c))、連続的に変化しながら 8 の字パターンが出現する。そして、Fig.7-1(d), (e) の様に、領域 II の極大値から極小値に至る間で、8 の字が子午線方向に伸びる形で変化して行く。

一方、WAXD では 110 反射の内側に、新たな別の回折リングが現れているのがわかる。この反射は応力下で出現する単斜晶の 001 反射であると言

われている。その後、200 反射が赤道線上に連続的にスポット化する。また、110 反射と単斜晶の反射が位置を移動しながら同様にスポット化し、赤道線に対称なダブルレットとなっていく様子が観察される。

次に、その後丁度 S-S curve の極小点を境として、SAXS の 8 の字パターンが急に消滅し、すみやかに直線状のスポットが赤道線上に出現する領域 III のパターン (dashed pattern) に変化している (Fig.7-1(e)-(f))。なお、この時単斜晶の 001 反射は消滅している。過去の報告では、8 の字パターンと III の直線状パターンの共存が見られていたが、今回の場合、両パターンの中に共存領域の無いことがわかった (我々の行った遅い IP での実験では共存が観測されたこともある)。我々は、今回の実験では、従来より極めて速い延伸速度で行ったため、緩和現象を伴わない純粋な系が実現し

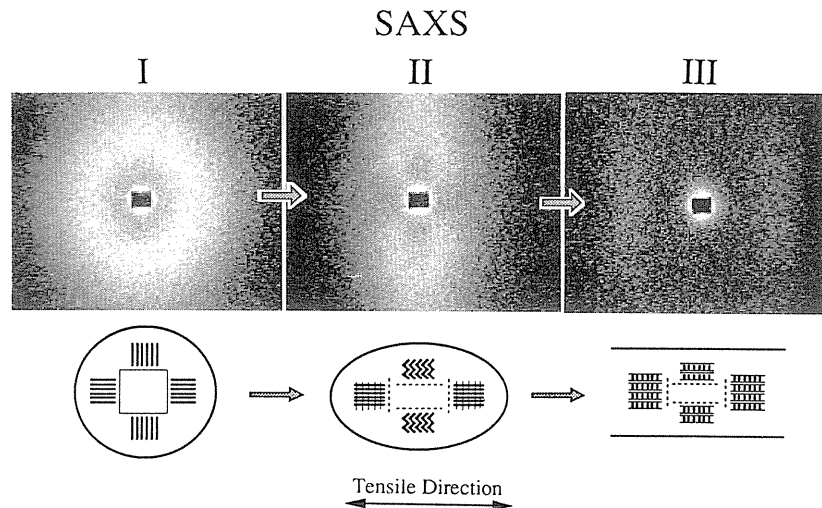


Fig.8 SAXS patterns from drawn polyethylene sheet at points I - III on the S-S curve (Fig.6) and structure models of the lamella deformation.

ていたと考えている。また、Fig.7-1(f),(g),(h)に見られるように、この赤道線上の直線状スポットは発生した時点から強度を増すものの、その位置(回折角)に変化がないことも特徴的である。

Fig.8にGerasimov¹⁾らの解析をもとに描いた、各延伸過程でのSAXSパターンと、対応する結晶及びラメラ晶の配列の様子(回転、折れ曲がり、消滅)の模式図を示す。延伸前の長周期による回折リングが楕円パターンを経て8の字パターンへと変化する挙動は、この説のようなラメラ晶の折れ曲がりや転回で解釈できた。しかしながら、降伏点後に現われる8の字パターンと、次の長周期の直線状スポットの出現、およびこれらの時間的変化に関しては、同じラメラ晶の再配列によるものとする従来の説明は、我々の時分割測定の結果を十分説明できないと考えられている。

このように、速い延伸過程の実時間観察はPEの延伸と変形過程のメカニズムさらには力学物性の発現を解明するうえで重要であり、今後、X線テレビによる系統的实验研究が期待される。

(2) PE フィルムの延伸実験

日常使用されるようなPEフィルムは、製造時に大きな延伸が加えられてフィルム化されており、

通常分子鎖軸が配向して結晶化した状態にある。このような構造上の特徴は、フィルムの延伸破壊を含む機械的特性に直接大きな影響を与えるので、動的な構造解析から、工業的な研究に対しても直接フィードバックできる情報を得る可能性がある。

実験に用いた試料は、厚さ30 μ mの、先のシート試料と原料を同じくするPEフィルムである。実験ではフィルム試料の表面に対して、X線を垂直に入射させている。延伸条件とX線光学的条件も先のシート試料の実験と同様である。このようなフィルム試料におけるSAXS及びWAXDにおけるラメラや結晶からの散乱パターンは、熱プレスシートのようなリング状ではなく、特定の方向に長周期や回折のスポットが現れるパターンになる。

Fig.9には、延伸方向とフィルム加工時の機械的巻き取り方向(MD)とが(1)平行及び(2)45度、(3)90度にある時の、降伏点近傍でのSAXSパターンの変化を示している。今回も延伸方向は、紙面の赤道線方向に取っている。各試料においては、長周期による回折スポットがそれぞれ特徴的に変化する過程が観察できている。(1)の場合では、赤道線上にあるラメラ晶による回折スポットが低角へシフトしてX字パターン、あるいは

8の字の上下端が消滅しているパターンに変化する。次に(3)の場合、子午線方向の広角側にシフトして行く。同時に赤道線方向には幅を狭めて、子午線方向には幅広くなるので、最後に画面上ではストリーク状に変化するように見える。このときの8の字パターンは出現しない。(2)の場合には、(1)と(2)を混ぜ合わせたような挙動を示すが、回折スポットが回転しながらストリークへと変化して行くように見えるのが興味深い。

なお、非常に微弱であるが、新しい長周期のスポットは(1)、(2)、(3)の全てで観察されている。一方、WAXDのパターンもSAXSで見られる配向性と一致した挙動を示すことを我々は確認している。

この実験では、前出のシート試料の場合よりもテレビカメラの増幅率を一桁上げて撮影した。これらフィルム試料のSAXSシグナルに関しては、IPを用いた場合でも露光に1分以上を要するほど微弱であるが、高感度なX線テレビシステムを用いたことによって、初めて時分割測定が可能となった。

5. まとめ

以上、新しく開発されたX線テレビによる実験によって、我々が従来測定が困難であった降伏点近傍のような速い現象を観測する実験、フィルム試料からのような微弱なシグナルで時分割測定が困難であった実験が実現可能になった。この新しいX線テレビの高感度性、高い時間分解能という組み合わせが、他の様々な系に適用でき、例えば、さらに速く進行する破断現象の観測にも応用することも可能である。また、X線テレビの利用によって、時分割測定実験そのものが非常に容易になったことも重要で、限られたマシンタイムの中で、実験件数が飛躍的に増加できたことも付け加えておく。

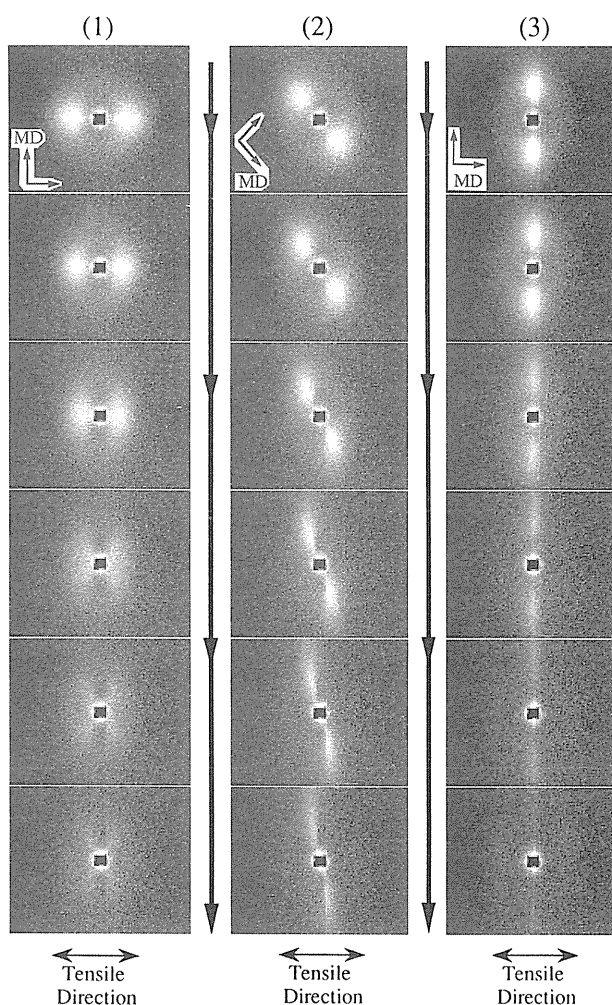


Fig.9 Time-resolved SAXS patterns from polyethylene blown films during stretching around a yield point using the X-ray TV detector system. The tensile direction of each experiment was horizontal, and MD of each specimen was (1) parallel, (2) oblique, (3) perpendicular. The time-resolution of this system was 1/30 sec, but patterns were printed at an interval of 1.43 sec. The thickness of the films are $30\mu\text{m}$.

6. 謝辞

本研究で使用したX線テレビシステムは、PFとSPring-8(浅野芳裕、植木龍夫)、浜松ホトニクス、及び八木直人(東北大)各氏による共同研究で開発されたものである。時分割測定に関しては、住友化学工業(株)の児島俊郎、後藤祐嗣、小山悟各氏の技術上の御援助、御助言に感謝する。

文献

- (1989).
- 1) Y. Amemiya et al, : manuscript in preparation.
 - 2) V. I. Gerasimov et al, : J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., **12**, 2035 (1974).
 - 3) 大石泰生:住友化学 **1993**-II, 99 (1993).
 - 4) Y. Amemiya et al, : Rev. Sci. Instrum., **60**, 1552
 - 5) Y. Amemiya et al, : in Synchrotron Radiation in the Biosciences, 395 (1993).
 - 6) Y. Amemiya et al, : Nucl. Instrum. Methods, **208**, 471 (1983).
 - 7) T. Kojima et al, : PF Activ. Rep., **5**, 346 (1987).

バックナンバー紹介

講演会テキスト

放射光フォーラム'93(II)「界面の世界に“光”をあてる！」

主催 日本放射光学会

体裁 B5版, 98頁 定価 2,000円(送料込)

内 容

1. X-Ray Analysis of Omvpe Growth: an Overview
P.H. Fuoss^a, D.W. Kisker^b, A.P. Payne^a, G.B. Stephenson^b and S. Brennan^c
(a: AT & T Bell Laboratories, b: IBM Research Division,
c: Stanford Synchrotron Radiation Laboratory)
2. 放射光表面・界面解析概論 太田 俊明 (東京大学大学院理学系研究科)
3. デバイスにおける表面と界面 榊 裕之 (東京大学先端科学技術研究センター)
4. X線異常分散を利用した界面構造解析—回折から“DAFS”まで—
水木純一郎 (NEC 基礎研究所)
5. 表面光励起プロセス 英 貢 (豊橋技科大学)
6. 半導体表面, 超格子, 混晶の微視構造 —成長機構を探る新しい表面 XAFS—
大柳 宏之 (電子技術総合研究所)

申込先 日本放射光学会事務局 〒170 豊島区東池袋2-62-8 ビックオフィスプラザ507
(有)ワーズ内 TEL 03-5950-4896 FAX 03-5950-1292