低密度ポリエチレンフィルムの結晶部、 非晶部の配向について

正 員 早 川 朝 康 (日本大)

正 員 黄 明 煥 (日本大)

正 員 山 本 滋 (日本大)

1. ま え が き

電気用絶縁材料として広く用いられている冷延伸、低密度ポリエチレンフィルムについては、部分放電暴露や γ 線照射などにおける電氣的、化学的、機械的および熱的の諸特性の報告⁽¹⁾が数多くなされている。著者らは、これらの特性の詳細を知るためにはフィルムの結晶部、非晶部についても調べる必要があると考え、延伸（ただし、圧延処理は施さない）および加熱処理を施したフィルムについて研究を行なった。

ポリエチレン樹脂は結晶性高分子であり、この結晶部は CH_2 基の長い分子が折りたたまれ、体心斜方晶系の微結晶構造となっている。フィルムは融解ポリエチレン樹脂を伸長し、結晶の長軸を伸長方向に配向させ、更に伸長方向に圧延したもので、これによりかなり微結晶と似た構造をもつ非晶部は、結晶部と共に高度に配向している。結晶部の配向は X 線回折により求められ、ある条件下でしか結晶しない高分子の研究には広く用いられている。非晶部はその高度配向により結晶部と共に光学的異方性体であり、二軸性結晶に属している。すなわち、フィルムには冷延伸による応力が存在し、光学的密度が方向により異なるためフィルムに入る一つの光は速度を異にし、振動方向が直交する二つの偏光に分かれる。この結果、フィルムの任意の方向には二つの屈折率をもち、これらは偏光板付きの屈折計により測定できる。更に複屈折は上記の二つの屈折率の差として定義され、コンペンセータによ

り測定できるもので、屈折計には見られない数多くの特長を有している。

本論文はフィルムを延伸、加熱処理し、その X 線回折、屈折率および複屈折の結果を比較し結晶部、非晶部の配向特性を調べたものである。更に、部分放電暴露、 γ 線照射フィルムの配向特性についても調べた。

2. 試料および実験方法

〈2・1〉 試料および試料の前処理 著者らが用いた低密度ポリエチレン（以後、PER と略記）フィルムは新神戸電機製の厚さ 0.1 mm、密度 0.917 (g/cc, 30°C)、結晶化度 45%（赤外吸収法）、 CH_3 分岐 33（全 $\text{CH}_3/10^\circ\text{C}$ ）のもの（以後、フィルムと言う）で、試料および試料の前処理については著者らが既に報告⁽²⁾したものと同じで、次にその概要を述べる。

試料としては、上記のフィルムのほか部分放電直接暴露（以後、放電と言う）および Co60 による γ 線照射フィルムを用いた。放電試料は、電気学会コロナ劣化専門委員会が推奨する平行平板電極⁽³⁾により 6 kV_{rms} で直接暴露させた。著者らは、この放電フィルムが架橋化していることを見いだし⁽⁴⁾、そのゲル分率は放電時間と共に増加し、50 時間、100 時間および 200 時間の放電ではそれぞれ 40%、50% および 67% 程度（キシレン 浸漬温度 87°C, 30 min）である。また、ゲル物質の形状は放電時間 7 時間までは粉末状で、それ以上では薄膜状である。 γ 線照射フィルムは日本原子力研究所内の Co 60 による 5×10^4 , 10^6 , 10^7 および 10^8 rad の照射試料である。この照射により、フィルムは結晶部、非晶部の区別なく分子鎖の一部は切断され、更に主として非晶部において架橋化が生じ、ゲル物質はすべて粉末状であり、ゲル分率は 10^7 rad では 95% である。

Orientation of Crystalline and Amorphous Components of Low Density Polyethylene. By Tomoyasu Hayakawa, Member, Myung Whan Hwang, Member & Shigeru Yamamoto, Member (College of Science and Technology, Nihon University).

早川朝康：正員，日本大学理工学部理工学研究所

黄 明煥：正員，日本大学大学院理工学研究所

山本 滋：正員，日本大学理工学部電気工学科

〈2・2〉 X 線回折装置 著者らが用いた X 線回折装置は、島津製作所製 GX-2 型で、発生する X 線は $\text{CuK}\alpha$ の $1.5418\text{\AA}$ の単色 X 線である。試料台は精度 0.01° のゴニオメータを用い、回折 X 線はスリットを通してガイガー・ミュラー計数管により検出し、計数率計を通してその強度をレコーダに記録した。回折 X 線は、結晶においてその原子を含む面を等間隔 d の網面（平行平面群）として表わすと、この網面の三次元回折格子による干渉した反射 X 線である。この網面は多くの傾きをもっているため、面の表現として互いに素なる値のミラー指数 h, k, l を用いる。PER の結晶の単位格子は体心斜方晶系に属し、軸長は $a=7.40\text{\AA}$, $b=4.93\text{\AA}$, $c=2.534\text{\AA}$ 、各軸角は 90° である。この結晶の面間隔 d および回折角 2θ (θ : 入射 X 線と網面との角度) は λ を X 線の波長として

$$\left(\frac{2 \sin \theta}{\lambda}\right)^2 = \frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}$$

で与えられる。ここで、格子の種類、格子点の原子の配列により h, k, l の奇数、偶数の関係より無反射となる（消滅則と言う）ことがあり⁽⁸⁾、PER では n を整数として hkl , $0kl$ ($k+l=2n$), $h0l$, $hk0$ ($h=2n$), $h00$ ($h=2n$), $0k0$ ($k=2n$), $00l$ ($l=2n$) の各面に限られ回折する。

〈2・3〉 結晶部の配向 高度配向のフィルムの方向を次のように記号する。冷延伸方向を M 、フィルム面で M と直角方向を T およびフィルム面の垂直方向を N とし、例えば M 方向の軸を M 軸、フィルム面を MT 面と呼称する。

図 1 は対称透過法の X 線回折装置構成で、フィルムを紙面に垂直とし、フィルム面と入射、反射 X 線の角度を等しく配置し、この位置を $\alpha=0^\circ$ と配置く。著者らは微結晶の結晶軸 a, b および c の軸配向を調べるため、それぞれ (200), (020) および (011) 面の回折強度を求めた。ここで、(002) 面の回折角 2θ は 74.95° の広角でその強度も小さいので、(011) 面の配向より調べた。これらの回折角 2θ は、前掲の式より (200): 24.05° , (020): 36.45° , (011): 40.01° となる。対称透

図 1 X 線回折装置

Fig. 1. Measuring apparatus of the X-ray diffraction.

過法の回折は、 N 軸を含む紙面に垂直なミラー面によるもので、フィルム面における微結晶の配向は同図の Z 軸を中心として角 β を回転し、各ミラー面についてその回折強度が最大となる β より求められる。次に、フィルム内への配向は上記の最大となる角 β を固定し、 α を回転して回折強度が最大となる α より求められる。

著者らが用いたフィルムでは、 a 軸はほぼ M 軸方向に配向しているが、 b 軸はかなり TN 面内に深く配向しているため、 c 軸と関係をもつ (011) 面の配向を調べた。この配向は $\alpha=90^\circ$ とした反射法により M 軸を紙面に垂直に配置し、 90° を中心として α を変化させ、その回折強度より求められる。なお、これらの回折強度はハローも含めた積分強度で表わした。

〈2・4〉 延伸、加熱処理による結晶部の配向変化

フィルムを延伸および加熱により処理し、微結晶の配向変化を X 線回折により調べた。延伸試験片は、フィルム固定端の影響の小さいダンベル形試験片（延伸面、 M 方向: 60mm , T 方向: 30mm ）を用い、 M 方向に延伸した。試験片に標点を記入し、精度 0.01mm の読み取り顕微鏡により延伸比を求めた。

次に加熱により試料が変形、流動し試料位置が変動するのを防ぐため、試料カセットを作成した。試料は $2\text{mm} \times 8\text{mm}$ の M, T 方向をそろえたフィルム三枚を重ね、この面積および厚さ (0.3mm) と等しいスリットを有する鉛板のカセットに配置した。試料の両面には、回折強度に影響のない耐熱性ポリイミドフィルム (0.029mm 厚、東洋レーヨン製) を張り付けた。加熱処理法は、同一試料を室温より融点以上まで数度おきに熱風により恒温 ($\pm 0.2^\circ\text{C}$) 加熱し、各温度で回折強度が十分に安定した状態で 10 分間保ち、次いで室温 (25°C) まで送風冷却し、この間の回折強度 (ピーク値) を記録した。温度は 0.075mm 径の銅-コンスタンタン熱電対を試料端に埋めて測定した。

〈2・5〉 屈折計 無配向の非晶性高分子は等方性で一つの屈折率をもっているが、一方向に応力が存在すると密度分布が異なり二つの屈折率を示し、光学的異方性体となる。冷延伸された PER フィルムの非晶部には応力が存在し、更に微結晶に似た構造をとり配向しているため、光学的には微結晶と共に斜方晶系の二軸性結晶（二本の光軸を有している）で、任意の一方向には二つの屈折率が存在している。図 2 はこの結晶の屈折率曲面の $1/8$ を示したもので、光学的弾性軸の X, Y および Z は結晶軸のいずれかと一致する。 X 軸は結晶体内の偏光の最大速度、 Z 軸は最小速度、 Y 軸は中間速度の各振動方向と一致し、これらの方向

図3 フィルム面の配向特性

Fig. 3. Orientation characteristics of film surface.

図4 フィルム内の配向特性

Fig. 4. Orientation characteristics of film.

は T 方向に配向していることを示す。

図4はこの a, b 軸のフィルム内への配向を調べた結果で、 A は $\beta=0^\circ$ として α を回転した (200) 面の特性で、 $\alpha=\pm 10^\circ$ に極大値を示し、フィルム内にわずかに傾いていることを示す。同図 B は $\beta=90^\circ$ とした α の (020) 面の特性で、 $\alpha=\pm 30^\circ$ に極大値を示し、 b 軸はフィルム内に深く傾いていることを示す。 C は M 軸を垂直とし、 $\alpha=90^\circ$ (反射法) を中心として回転した (011) 面の特性で、 $\alpha=90^\circ$ に極大値を示し、 (011) 面は MT 面内に存在していることを示す。ここで、 a 軸は M 方向と同じ割合で負の M 方向の配向もとるため b 軸と c 軸が交代し、 (011) , $(0\bar{1}1)$ 面が MT 面内に存在していることより、全体では双晶構造をとるものと考えられる。ここで、 b, c 軸長より (011) , $(0\bar{1}1)$ 面との角度は $\pm 27.2^\circ$ となるが、これは B の極大値の $\alpha=\pm 30^\circ$ とほぼ一致している。

〈3.2〉 延伸、加熱処理による結晶部の配向変化

図5はダンベル形試験片をその M 方向に延伸した場合の (200) , (020) 面の回折強度の特性である。同図

図5 延伸による (200) , (020) 面の回折積分強度特性

Fig. 5. Diffraction integral intensity characteristics of (200) , (020) plane by extension.

図6 加熱処理による (200) , (020) 面の回折強度特性

Fig. 6. Diffraction intensity characteristics of (200) , (020) plane by heat treatment.

の A, B および C は (200) 面の特性で、 A は M 方向の a 軸の配向が延伸により急激に分散することを示している。これに対し、 B, C は延伸比 1.4 倍以上では T, N の各方向の配向は増加し、 a 軸は延伸により MT 面およびフィルム内を回転していることを示す。 D, E は (020) 面の特性で T 方向の b 軸の配向は延伸により分散し、 N 方向は a 軸の特性と異なり分散している。

次に、図6はフィルムをカセットに配置し、室温より高温へ段階的に温度上昇し、各温度で加熱処理した室温 (25°C) における回折強度の特性である。図中 A および B は M 方向および T 方向に配向しているそれぞれ (200) 面および (020) 面の特性で、 A は処理温度 $T_1 \sim T_2$ で a 軸の M 方向への配向は更に増加し、 T_2 で極大値を示す。 T_3 以上では試料は融解し、

再結晶した無配向の球晶⁽⁷⁾となるので、回折強度は減少している。これに対し、 b 軸は B より極大値を示していない。 C は (200) 面の加熱中の特性で、温度上昇と共に配向が分散することを示している。

著者らは、以上のほかに 174 時間放電、 10^7 rad 照射の架橋化フィルムについてそれぞれ 7 個の試料について調べた⁽⁸⁾が、いずれも同様な傾向を示した。これらのフィルムについて計 7 個の極大値温度 T_2 の平均は 106.4°C で、その分散は $\pm 1.4^\circ\text{C}$ であった。

〈3.3〉 フィルムの M , T および N 方向の屈折率

フィルムの M , T および N 方向の屈折率を、以後それぞれ n_M , n_T および n_N と記号する。これらの値を屈折計により求めたが、1-ブロムナフタリンによる膨潤の影響を小さくするため、塗布直後の 25°C における値を D 線により求めた。この結果は、 $n_M = 1.5163$, $n_T = 1.5129$, $n_N = 1.5109$ であり、複屈折 $n_M - n_T$ は 0.0034 となる。他方、コンペンセータと直交ニコルによりフィルムの振動方向を調べたところ、フィルムの X' は T 軸に、 Z' が M 軸に完全に一致し、屈折率 n_M は n_T より大きく、 D 線の複屈折は 0.00336 (25°C) で屈折計の結果と良く一致した。ここで、1-ブロムナフタリンによりフィルムは時間と共に膨潤する。このため屈折率も時間と共に増大し、約 30 分で定常値になる。しかし膨潤中の各屈折率の差は全く変化せず、定常値になる増分はいずれもほぼ 0.01 (25°C) であり、また 50 時間放電、 10^7 rad 照射の架橋化フィルムも全く同じ特性を示した。

〈3.4〉 延伸、加熱処理による屈折率、複屈折の特性

図 7 (a) はフィルムを段階的に M 方向に延伸したときの対数延伸比 S (延伸比の常用対数で、以後これを S と記号する) に対するフィルムの屈折率の特性である。各段階の延伸では屈折率が延伸直後より漸増し、約 20 分で定常値となるのでこの値を採用した。 $S = 0.15$ (延伸比 1.4) まではいずれもほぼ直線的に増加するが、それ以上では n_T の増加は大きくなり、 n_N とほぼ一致しているが、 n_M の増加はかなり低下する特性を示している。同図には 50 時間放電、 10^7 rad 照射の n_M の特性も図示したが、 S の小さい範囲の延伸ではフィルムの特性とはほぼ一致しており、ただ前者では $S = 0.075$ 、後者では $S = 0.1$ 以上より特性は変化し、屈折計の明暗線が不明確になった。これは放電、照射フィルムでは、架橋化により延伸特性に寄与する非晶部の量が減少しているためと考える。

図 7 (b) はフィルムを T 方向に延伸したときの特性で、 n_M , n_T は M 方向延伸と異なった特性を示している。すなわち、 n_T の S に対する増加は大きく、

(a) M 方向延伸

(b) T 方向延伸

図 7 延伸による屈折率特性

Fig. 7. Characteristics of refraction by extension.

図 8 T 方向延伸による複屈折特性

Fig. 8. Characteristics of double refraction by the extension of T direction.

一方 n_M の増加は小さく、 $S = 0.03$ (延伸比 1.07) で両者は交差している。これは M 方向の配向が延伸により MT 面において直角方向に回転し、フィルムの延伸方向が直角方向に変化したためと考えられる。ここで、 $S = 0.15$ 以上では n_M , n_N は増加する傾向を示し、一方 n_T の増加の割合は低下しており、 M 方向延伸と似た特性を示している。

図 8 はコンペンセータによる T 方向の S に対する N 方向の複屈折の特性である。A はフィルムの複屈

図 9 加熱処理による M , T 方向のひずみ特性Fig. 9. Strain characteristics of M , T direction by heat treatment.

折であり、 B は図 7 (b) の n_M と n_T の差を图示したもので、両者のわずかな差は B では試料が膨潤しているためである。 $S=0.025$ で複屈折は零であり、 MT 面では無配向となり、直交ニコル間ではこの試料を回転しても明暗は生じない。次に 10^7 rad の γ 線照射試料はほぼ A と同じ特性であったが、 C に示す 10^8 rad の試料は高度の架橋化のため、 A と比べてやや高延伸の $S=0.027$ で無配向となり、それ以外の特性も分子鎖の延伸による配向は、遅れを伴うような特性を示している。

次に、自由配置のフィルムは加熱処理により室温においては M 方向では縮みひずみ、 T 方向では伸びひずみが生じる。図 9 の A はこの結果で、併せて B の 50 時間放電、 C の 10^8 rad 照射の架橋化試料の結果を示す。このひずみによる寸法変化は、大きいものよりフィルム、放電、照射の順であり、架橋化によりひずみは小さくなっている。しかし、いずれも処理温度 70°C 付近より変化し、 106°C では急激に大きくなっている。

図 10 (a) は自由配置のフィルムを各温度で段階的に上昇し、加熱処理した室温における N 方向のコンペンセータによる複屈折の特性である。 A はフィルム、 B は 154 時間放電フィルムおよび C は 10^8 rad の照射フィルムであり、いずれも加熱により配向は分散し、 106°C 以上ではフィルムの応力は消滅し、無配向となり複屈折は零となる。(b) 図の A はフィルムの M 方向の両端を固定した配置としたときの複屈折の特性で、自由配置とは異なり 106°C 付近で極大値を示している。加熱液中ではフィルムは伸びており、 100°C 以上では著しく伸びる。これを取り出し冷却するとフィルムは収縮し、収縮応力が発生するため再配向し複屈折は増加するものと考える。 B は 154 時間放電

(a) 自由配置

(b) 固定配置

図 10 加熱処理による N 方向の複屈折特性Fig. 10. Double refraction characteristics of N direction by heat treatment.

フィルムの場合で、複屈折の極大値は A と比べて小さく、 C の 10^8 rad の照射フィルムはやや高温で極大値が現われている。なお、 B, C は二つの極大値を示しているが、低温側は非晶部、高温側は結晶部による極大値であることを赤外吸収法により確認した。

〈3・5〉 複屈折による放電、照射フィルムの劣化判定

放電あるいは γ 線照射によるフィルムの劣化判定については既に報告⁽²⁾したが、更にコンペンセータを用い複屈折より判定することができた。

図 11 (a) において、 A は各放電時間により劣化したフィルムの複屈折の特性で、30~50 時間放電で極大値を示している。 B は A の試料をエタノール (99.5 V/V%) で 2 分間、次いで特級ベンゾール (95 V/V%) で 1 分間かくはん洗浄し、放電により生じたケトン性を主とする有機酸、硝酸エステルなどを除去した特性で、ほぼ一定した複屈折を示している。フィルム厚は洗浄後は減少し、この減少率 q (%) (原厚に対する減少厚みの百分率) を C に示す。この特性は放電時間と共にエタノールに可溶性の劣化物が生じることを示している。次に (b) 図において、 A は γ 線照射フィルムの照射量に対する複屈折の特性で、放電とは異なり極大値はなく、複屈折は照射量と共に増加している。 B は A の試料を洗浄した場合で複屈折はわずかに減少するだけで、厚みの減少は全く認められなかった。

図 11 放電、照射フィルムの複屈折特性
Fig. 11. Double refraction characteristics of partial discharge, irradiation film.

次に、これらの劣化フィルムを並べて白色光によりコンペンセータを鋭敏赤色検板⁹⁾として用いると、複屈折のわずかな増加に対し鮮紅色、減少に対し橙黄色となり、劣化の状態を肉眼により観察できる。

4. 実験結果に対する考察

著者が用いた PER フィルムの結晶部は微結晶構造であり、結晶のフィルムにおける配向は図 3、図 4 の X 線回折の結果より、最長軸の a 軸がフィルムの M 方向に配向し、 (011) 、 $(0\bar{1}1)$ 面は MT 面内に含まれていることがわかった。これは高分子の配向様式の分類¹⁰⁾では一面軸配向に属し、全体では双晶構造となっている。

このフィルムを M 方向に延伸すると、図 5 の結果より微結晶はフィルム内を回転し、 a 軸の配向は分散する。延伸比 1.4 以上では a 軸は T 、 N 方向にも配向することを確かめた。

Hosemann 氏¹¹⁾によれば、PER フィルムの非晶部は理想気体のような無秩序状態でなく CH_2 の単純な構造の分子鎖が連結しているため、かなりの秩序性をもっており不完全結晶（パラクリスタル）構造をとるものとされている。この結晶の不完全性のため、X 線回折では非晶部はバックグラウンド散乱に含まれ、その解析は困難であるが、これを光学的性質より見ると微結晶と共に光学的二軸性結晶であり、任意の一方には二つの屈折率およびこれらの差の複屈折が測定できる。一般に高分子は粘弾性体で、非晶部は結晶部と比べてその粘性率、弾性率は極めて低く、結晶部と非

晶部とは延伸に対し異なる配向特性をもつものと考えられる。著者らはこの特性を調べるため、屈折率、複屈折の延伸特性を求めた。

図 7 (a) はフィルムを M 方向に延伸したときの n_M 、 n_T および n_N の特性で、対数延伸比 $S=0.15$ (延伸比 1.4) まではいずれも S に対しほぼ直線的に増加している。この特性において微結晶の配向による特性への寄与について、上述の X 線回折の結果を適用して調べてみる。この特性で $S=0.15$ 以上の延伸では n_M の屈折率の増加は低下し、 n_T 、 n_N は増大しているが、これは微結晶の配向が図 5 より $S=0.15$ (延伸比 1.4) 以上で M 方向では分散し、 T 、 N 方向では増加するためと考えられる。特に図 7 (b) の T 方向延伸の特性において、 $S=0.15$ 以上ではこの特徴が極めてよく現われている。

以上のようにフィルムを延伸すると、 M 、 T および N 方向の配向は増加し屈折率も増大するが、これは主として粘性率、弾性率の低い不完全結晶構造である非晶部の配向が増加するためと考える。他方、非晶部とつながる結晶部は粘性率、弾性率が高く配向は分散し、その結果、屈折率特性において $S=0.15$ 以上では屈折率の増加の割合は、 M 方向では低下し、 T 、 N 方向では増大し、非晶部とは異なった配向特性を示すものと考えられる。

次に、フィルムの三つの屈折率の大きさは、〈3・3〉節で述べたように $n_M > n_T > n_N$ であるが、図 2 の屈折率曲面においてこれらの位置を図示してみる。同図の X 、 Y および Z 軸は結晶軸のいずれかと一致するが、結晶の a 軸方向は X 線回折の結果よりフィルムの M 軸にはほぼ一致し、この方向に振動する偏光の屈折率 n_M は三つのうち最大で、フィルムの Z' は M 軸に一致することより図 2 では M 軸は Z 方向に存在し、 $n_M \equiv \gamma$ であると考えられる。これよりフィルムの TN 面は同図の XY 面に含まれ、フィルムの T 、 N 方向の二つの屈折率 n_T 、 n_N は、同図の β を長軸、 α を短軸とする円上に存在することになる。ここで、〈3・1〉節で述べたように MT 面には結晶の (011) 、 $(0\bar{1}1)$ 面が存在するので、 T 、 N 軸は X 、 Y 軸とは一致せず、フィルムの T 軸は同図の ON 方向およびこれと直交する ON' 方向（ただし、 ON' は図示していない）に存在することになる。以上より、図 2 に ON 上の n_M 、 n_T ($n_M \equiv \gamma > n_T$) およびこれと直交する n_N ($n_T > n_N$) を図示した。

次に、高分子の融解、再結晶、架橋化などの熱的特性を調べるうえで、X 線回折法による結晶の配向特性を究明することは極めて重要である。ここで、X 線回

折によるフィルムの加熱処理特性は、図6における特性 A に示すように、106°C で (200) 面の回折強度は極大値を示している。著者らは、この特性は試料配置の影響によるものと考え、自由配置と固定配置の加熱処理特性を寸法変化および複屈折より比較して調べた。

冷延伸されたフィルムには応力が存在しており、自由配置として加熱処理を行なうと、この応力は緩和され、図9に示すように M 方向に縮み、 T 方向に伸び、106°C 付近では放電、照射フィルムも含めて最大のひずみが発生する。更に、複屈折により配置の影響を調べた結果、自由配置の場合は図10(a)に示すように処理温度の上昇に対しフィルムの配向は分散し、応力は緩和され複屈折は低下している。これに対し M 方向の両端を固定した配置の場合は、同図(b)に示すように加熱処理によりフィルムには圧縮応力が発生し、 M 方向への配向は強められ、複屈折は 106°C で極大値を示している。なお、 T 方向の両端を固定した場合は、試料は伸びるので圧縮応力が生じない。これより X線回折の (200) 面の極大値は試料を固定したためであることが明らかにされた。これらの複屈折、X線回折の極大値を示す温度 106°C は図9の最大ひずみの発生温度と一致し、この温度はフィルムの融点と考えられる。以上の試料の自由・固定配置の影響は、自由・強制振動法による機械的 $\tan \delta$ の測定などの加熱処理特性においても考慮すべきものと考えられる。

次に、放電、 γ 線照射によるフィルムの劣化を複屈折より判定できることを〈3・5〉節で述べたが、図11(a)に示す A の特性は 30~50 時間放電で極大値を示している。これは放電時間の増加と共に、主として非晶部においてオゾン、ケトン性を主とする有機酸、硝酸エステルなどの劣化物が生成し、フィルムには応力が加わり複屈折は増大する。しかし、長時間放電では極めて多量の劣化物が生成され、またフィルムの T 方向には無数のき裂が生じるためフィルムの配向の乱れが大きくなり、複屈折は低下し、極大値を示すものと考えられる。図11(b)の γ 線照射では、放電のような劣化物の生成はなく架橋化によりフィルムの密度が増加し、複屈折は照射量と共に増大するものと考えられる。

5. む す び

著者らは PER フィルムの結晶、非晶部の延伸および加熱処理による配向特性を調べることが目的として研究し、結晶部については X 線回折装置により、結晶・非晶部については屈折計、複屈折計によりこれら

の諸特性を比較して次の知見を得た。

(1) X線回折よりフィルムの結晶部を構成する微結晶は、その最長結晶軸の a 軸がフィルムの M 方向にほぼ配向し、結晶の (011) 面が MT 面に平行している一軸面配向であり、全体としては双晶構造であることを調べた。更にフィルムを M 方向に延伸すると微結晶はフィルム内を回転し、 a 軸の配向は延伸と共に分散し、 T 、 N 方向にも配向することを調べた。

(2) フィルムを M 方向に延伸したときの M 、 T および N 方向の屈折率を求め、この特性には(1)項で述べた微結晶の分散あるいは配向が含まれており、これより非晶部を構成する不完全結晶は M 、 T および N 方向の配向を増加し、結晶部とは異なる特性をもつことを調べた。更にフィルムを T 方向に延伸すると、延伸比 1.07 で MT 面は無配向となり、それ以上の延伸では配向が T 方向より M 方向に変化することを調べ、放電、 γ 線照射フィルムもほぼ同じ特性をもつことを調べた。

(3) フィルムを加熱処理すると、X線回折では M 方向の a 軸の配向は融点の 106°C で極大値を示すが、これはフィルムを固定して配置したためであることを寸法変化、複屈折特性より調べた。

(4) 放電あるいは γ 線照射によるフィルムの劣化を複屈折により判定できることを見いだした。

終りに、本研究に協力された本学大学院生 小出英延君、西田研一君をはじめ、学部学生諸君に深く感謝いたします。(昭和 57 年 8 月 24 日受付)

文 献

- (1) 電気学会絶縁材料コロナ劣化専門委員会:「絶縁材料のコロナ放電による劣化〔1〕」, 電気学会技術報告(I部), No. 74, 2 (昭 41-8)
- (2) 山本・星村・早川:「低密度ポリエチレンの部分放電劣化」, 電学論A, 99, 290 (昭 54-7)
- (3) 電気学会絶縁材料コロナ劣化専門委員会:「絶縁材料のコロナ放電による劣化〔1〕」, 電気学会技術報告(I部), No. 74, 3 (昭 41-8)
- (4) 山本・星村・早川:「低密度ポリエチレンの部分放電劣化」, 電学論A, 99, 293 (昭 54-7)
- (5) 植松, 他: 高分子の構造と物性, p. 30 (昭 44) 丸善
- (6) 坪井: 偏光顕微鏡, p. 163 (昭 53) 岩波書店
- (7) 岡・山形: ポリエチレン樹脂, p. 72 (昭 48) 日刊工業新聞社
- (8) 早川・小出・星村・山本:「X線回折・引張荷重試験法による低密度ポリエチレンフィルムの温度特性について」, 昭 56 電気学会東京支大, 89
- (9) 田中: 顕微鏡の使い方, p. 193 (昭 47) 裳華房
- (10) 桜田・浜田・梶: 高分子の X線回折(上), p. 190 (昭 48) 化学同人
- (11) 高分子学会: 高分子測定法=構造と物性(下), p. 293 (昭 48) 培風館