写真法によるポリエチレン皮膜の動的小角 光散乱に関する実験的研究*

河 合 弘 迪** 橋 本 竹 治*** 茂 木 正 彦***

An Experimental Study on Small Angle Dynamic Light-Scattering from Polyethylene Films by the Photographic Method Using Stroboscope Technique

by

Hiromichi KAWAI, Takeji HASHIMOTO and Masahiko MOTEGI

(Department of Polymer Chemistry, Kyoto University, Kyoto)

The H_v small angle light-scattering from polyethylene films gives a sort of diffraction pattern like a four-leaf clover type. This suggests that there might be a kind of regularity for the presence of optical heterogeneity within the films.

The change in distribution of scattered intensity with static elongations was observed in two kinds of polyethylene films, a slowly cooled film of medium density polyethylene, Lupolen KR 1051, and the same irradiated by electron bombard using a high-tension electron microscope. Moreover, the dynamic response to the distribution of scattered intensity with sinusoidal tensile strain was observed by the photographic method using stroboscope technique.

The dynamic response to scattered intensity at given scattering and azimuthal angles was usually in advance of the dynamic strain by the phase angle γ and represented by

$$I = I_s + I_d e^{i(\omega t + \gamma)}$$

where I_s is the static level of the scattered intensity and I_d is its dynamic amplitude. The amplitude can be represented by the in-phase and out-of-phase components, $\Delta I'$ and $\Delta I''$, with respect to the dynamic strain, and the phase angle γ may be defined by $\Delta I'' / \Delta I' = \tan \gamma$.

The frequency dependence of these parameters, I_s , $\Delta I'$, $\Delta I''$ was investigated at temperatures, both room and elevated near 60°C, over the frequency range from 0.05 to 10 cps. A frequency dispersion of I_s was definitely found around 0.7 cps, which shift to higher frequencies with increase of temperature, whereas those of $\Delta I'$ and $\Delta I''$ were not definite because of much scattering of the data.

(Received Dec. 23, 1967)

1 緒 言

一般に結晶性高分子は濁っており入射光に対し散乱を起こす。この光散乱は光学的不均一性に起因し、不均一性としては、結晶および非晶相の密度差による屈折率の相違に由来する density fluctuation と、高分子結晶自身が光学的異方性を有し、それが高次組織（たとえば球晶組織）を作っているという系の orientation fluctuation とが考えられ、光散乱像の散乱強度分布を解析することにより結晶組織の集合状態¹⁾⁻³⁾を定量的に表現することが可能であると思われる。

Fig. 1 はポリエチレン皮膜の H_v 散乱像である。散乱角 (θ) 5° 前後のきわめて小角散乱であり、また、強度分布の方位角 (μ) 依存性が大きいことより散乱単位の光学的異方性がこの散乱の主因と考えられる⁴⁾。したがって、外部力学的刺激に対する内部構造要素の応答挙動に関する知見を得、これによって結晶性高分子の力学的性質を内部構造要素の変形機構を通して理解するために、動的散乱測定は有効であると考えられる。

2 実 験 法

Fig. 2 は、緒言で述べた目的のためにわれわれが試作した写真法光散乱装置のブロック図である。光源は He-Ne ガスレーザー（波長 6328 Å）であり、垂直方向に偏光しており、散乱光は analyzer（以下の実験はす

* 原稿受理 昭和42年12月23日

** 正 会 員 京都大学工学部 京都市左京区吉田本町

*** 京都大学工学部 京都市左京区吉田本町

--- indicates a path of azimuthal densitometer scan, at a given scattering angle, $\theta = 4^\circ 50'$.

Fig. 1. Typical H_0 scattering pattern for unstretched polyethylene.

Fig. 2. Schematic representation of dynamic light-scattering apparatus by means of photographic method using stroboscope technique.

べてこの偏光方向を水平方向とした H_0 散乱で行なった) を通過し, その累積強度は写真乾板上の黒化度として microphotometry することにより検出し, あらかじめ測定した写真乾板の露光量-黒化度に関する特性曲線を用いて散乱光量に変換した。また, レーザ光の出力には, かなりの変動が認められるので, 入射光量のモニターとして brewster window で反射される入射光の一部を光電子増倍管で受け digital 積分電圧計に積算させて, この値を入射光量に比例するものとした。上述散乱光量をさらにこの積分電圧値で除し, 散乱強度をすべて相対散乱強度 I_r として表現した。

動的測定の際には, 偏心カムの回転により, 皮膜状試料に定常伸張振動ひずみを与え, start, stop 二つの回転 sector を用いて振動ひずみとレーザー光の点滅

を同期させる一種のストロボ法により, 試料の振動ひずみの任意位相区間の相対積算散乱強度を得た。

動的測定において, 試料に印加する正弦的ひずみを適当な範囲に選べば, 対応する散乱強度 I の応答も同一周波数の正弦的挙動を有すると考えられる。この関係を Fig. 3 に示す。

Fig. 3. Phase diagram between dynamic strain ε and scattered light intensity I .

したがって $\varepsilon(t)$ を伸張ひずみとすれば

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_s + \varepsilon_d \exp(i\omega t)$$

$$I(t) = I_s + I_d \exp(i\omega t + i\gamma)$$

ゆえに $\varepsilon' = \varepsilon(t) - \varepsilon_s = \varepsilon_d \exp(i\omega t)$

$$I' = I(t) - I_s = I_d \exp(i\omega t + i\gamma)$$

ここで complex scattering strain coefficient K^* およびその実数部 K' , 虚数部 K'' を次のように定義する。

$$K^* = \frac{I'}{\varepsilon'} = \frac{I_d \exp(i\omega t + i\gamma)}{\varepsilon_d \exp(i\omega t)} = \frac{I_d}{\varepsilon_d} \exp(i\gamma)$$

$$= \frac{I_d}{\varepsilon_d} (\cos \gamma + i \sin \gamma) = K' + iK''$$

$$K' = \frac{I_d \cos \gamma}{\varepsilon_d} = \frac{\Delta I'}{\varepsilon_d} \quad K'' = \frac{I_d \sin \gamma}{\varepsilon_d} = \frac{\Delta I''}{\varepsilon_d}$$

$$\tan \gamma = \frac{K''}{K'} = \frac{\Delta I''}{\Delta I'}$$

ここで γ は散乱強度のひずみに対する位相進み角で定義されている。

動的振動ひずみ下における散乱強度の応答様式を記述する $I_s, I_d, \Delta I', \Delta I''$ は実験的に次式から決定される。

$$I_s = \frac{1}{2\pi} (I_0 - I + I\pi - 2\pi)$$

$$I_d = \sqrt{(\Delta I')^2 + (\Delta I'')^2}$$

$$\Delta I' = \frac{1}{2} (\pi I_s - I\pi - 2\pi)$$

$$\Delta I'' = \frac{1}{2} (\pi I_s - I\pi - \frac{3}{2}\pi)$$

ここで I_{a-b} はひずみ位相 a から b までの相対積算散乱強度である。

3 実験結果

試料は中密度ポリエチレン Lupolen・KR 1051 ペレットを5分間、180°C、350kg/cm²でpress成型し、室温にまで徐冷したものを用いた。厚さ約0.1mmである。これをL-1と名づけ、L-1をさらに30分間、電子線照射(1μA/cage)したものをL-2と名づける。この実験においては、試料の表面での反射、屈折、二次散乱、さらに配向皮膜における偏光した入射光および散乱光の複屈折によるretardation等の補正はなされていない。

光散乱理論により計算された未変形時の球晶の平均の大きさは半径3.3μである。

種々の周波数における一連の測定は同一試料を用いて行ない、周波数の低いほうから高いほうへと移行させた。

Fig. 4にL-2の種々の延伸倍率における、特定散乱角上の散乱強度の方位角依存性を示す。これより延伸により強度はやや増加し、さらに延伸すると逆に減少してくるのが認められる。同時に最大散乱強度の位置は方位角 μ の大きい側、すなわち水平方向にかたよってくるのがわかる。

Fig. 4. Change of H_v scattered intensity distribution along azimuthal angle μ at a given scattering angle, $\theta=4^\circ45'$, with static elongations at 27°C for an irradiated medium density polyethylene film, L-2.

Fig. 5, 6は特定散乱角、特定方位角上での散乱強度の延伸倍率依存性を示す。

Fig. 7は $\Delta I'$ 、 $\Delta I''$ の周波数依存性を示す。これより $\Delta I'$ の絶対値に比べて、 $\Delta I''$ の絶対値はかなり大きいことがわかる。すなわち散乱強度はひずみに対して、かなり大きな位相遅れを有して応答している傾向がみられる。

Fig. 8は I_s 、 I_d の周波数依存性を示す。 I_d に関しては $\Delta I'$ 、 $\Delta I''$ と同様に実験データのかんがりのばらつきがみられ、これらの測定精度の向上が望まれるが、 I_s に関してはかなり明確な傾向が認められる。

Fig. 5. Change of H_v scattered intensity at given scattering and azimuthal angles with static elongations at 27°C for the irradiated medium density polyethylene film, L-2.

Fig. 6. Change of H_v scattered intensity at given scattering and azimuthal angles with static elongations at 60°C for the irradiated medium density polyethylene film, L-2.

Fig. 7. Frequency dependence of dynamic H_v scattered intensities, $\Delta I'$ and $\Delta I''$, at given scattering and azimuthal angles, $\theta=4^\circ45'$ and $\mu=35^\circ$, at 20°C for two kinds of polyethylene films, slowly cooled film of medium density polyethylene, Lupolen KR 1051, and its irradiated one, L-1 and L-2, respectively.

すなわち、0.7 cps 付近における I_s の変化に関して次のような解釈が可能と思われる。Steinらによる球晶変形速度論的研究(試料を急速に一定伸張後の散乱像の時間的な変化を連続写真撮影することにより球晶変形速度の直接観測を試みた)によれば、速度論的に

Fig. 8. Frequency dependence of H_v scattered intensities, I_s and I_d at given scattering and azimuthal angles, $\theta = 4^\circ 45'$, and $\mu = 35^\circ$ at 20°C for the two kinds of polyethylene films, L-1 and L-2.

異なった二つの変形過程が考えられる。一つは散乱像の包絡線を考えた場合、未延伸状態での円形から延伸により延伸方向に垂直に広がった円形への変化に対応する球晶の球から回転円体への変化であり、この速度は非常に速く 40msec 以内で起こっていると考えられる。いま一つは、変形した散乱像内での強度変化に対応すると考えられる変形球晶内での結晶組織の再配向であり、この速度は前者に比べてかなりおそいことがわかった。 I_s の 0.7 cps 付近における変化は、この変形された散乱像内での散乱強度の緩慢な増加に対応する、より長時間側の緩和機構の寄与に原因するものと思われる。これは約 1 sec のオーダーの緩和時間を有していると思われる。

Fig. 9 は、L-2 の 60°C における I_s の周波数依存性を示す。常温でのデータに比べ、分散は周波数の高いほうに移行しているのが見られる。

以上に示した動的データにおいては、繰返し変形による疲労効果を見捨てることはできないと考えられ、今後、測定精度の向上のみならず、これに関して詳細な検討が必要に思われる。

これまで述べてきたように、固体の光散乱、特に動的散乱測定はまだ始まったばかりであり、結果の定

Fig. 9. Frequency dependence of H_v scattered intensity of static level, I_s at given scattering and azimuthal angles at 60°C for the irradiated film, L-2.

量的解釈はたとえば LeGrand の二、三の報告⁹⁾¹⁰⁾に見れるのみで、定量化のためにはデータの集積とともに実験精度の向上を図らねばならないことが痛感され

このため、現在、光電子増倍管の走査による直 photometry 動的散乱装置を試作中である。

(昭和42年8月31日 第16回レオロジー討論会にて講演)

参 考 文 献

- 1) H.C., Van de Hulst, John Wiley & Sons, Inc (1957) New York.
- 2) Debye, P., and A.M. Bueche, J. Appl. Phys., 2 518 (1949).
- 3) Stein, R.S., and P.R. Wilson, J. Appl. Phys 33, 1914 (1962).
- 4) Stein, R.S., and M.B. Rhodes, J. Appl. Phys 31, 1873 (1960).
- 5) 河合弘迪, 橋本竹治, 谷村優三郎, 日化会 19 年会, 37 (1966).
- 6) Stidham, S.N., and R.S. Stein, J. Poly. Sci., A: 89 (1966).
- 7) Samuels, R.J., J. Poly. Sci., C 13, 37 (1966).
- 8) Erhardt, P.F., K. Sasaguri, and R.S. Stein, J Poly. Sci., C5, 179 (1964).
- 9) LeGrand, D.G., and P.F. Erhardt, J. App. Phys., 34, 68 (1963).
- 10) LeGrand, D.G., and W.R. Haaf, J. Poly. Sci C5, 153 (1964).