圧縮下にある高分子材料測定のための X 線カメラの試作*

伊藤 泰輔** 吉武 春男**
杉浦 伸夫*** 河合 弘迪****

An X-Ray Camera for Studies on Crystalline High-Polymeric Materials under Compression

by

Taisuke ITO, Haruo YOSHITAKE,

(Faculty of Industrial Arts, Kyoto Technical University, Kyoto)

Nobuo SUGIURA and Hiromichi KAWAI

(Faculty of Engineering, Kyoto University, Kyoto)

A compression X-ray camera is described in the present paper, devised for obtaining an X-ray photograph by transmission technique for the crystalline high-polymeric materials under uniaxial compression up to 2000 kg/cm². The compression is applied by a press screwed by a manual worm-gearing which are set on the camera. The compressive force can be measured by a special gauge placed in the camera in series under the sample holder, and it can be kept constant, when desired for the stress constant experiments, by driving the press during the exposure to compensate the relaxed stress of the sample.

A technique for an accurate measurement of the small radial shift of the diffraction peak induced by the compressive stress is also described where a flat film cassette equipped with a special metal shield which permits exposure of 2° section of the film is used. The shift was measured by a direct comparison of the shifted peak under a microscope with the peak obtained under no applied stress and registered, by the use of the metal shield, on the same film in the immediate neighbor of the shifted peak.

(Received Aug. 14, 1968)

1 緒 言

桜田らは、種々の型の結晶性高分子について静的引張応力に対する結晶格子面間隔のひずみを測定し、高分子結晶弾性率に関する一連の報告を行なった¹⁾。

これに対して以下に述べる報告は、一軸性静的圧縮応力に対する高分子結晶の力学的および結晶学的挙動を測定するための透過法圧縮 X 線カメラの試作に関するものである。このカメラは、定応力測定および定ひずみ測定の両者に対して可能であり、力計を内蔵し、得られる一軸圧縮応力の値の上限は、配向高密度ポリエチレンを試料とした場合、約 2000 kg/cm² である。

この値は、従来多くの報告のみられる金属化合物に対する高圧 X 線カメラの圧縮または静水圧能力に比較するとはるかに低い値であるが²⁾、高分子結晶の場合、上述の圧縮応力の値の範囲において、分子鎖間の距離は十分に測定しうる程度の変化を示す。一方、結晶の

回転、相転移などの結晶学的に興味ある種々の現象も同時に観察される。

2 圧縮 X 線カメラ

2・1 カメラ本体の構造

Fig. 1 に試作した圧縮 X 線カメラ本体の断面略図を示す。以下の説明に明らかなように、圧縮応力は squeeze 方式により得ている。まず、カメラの外郭は主シリンダ①と副シリンダ②とから成り、両者は分離できる。図ではそれらがロック・ナット⑩により固定されている。試料ホルダは⑦である。試料ホルダは後述のとおり 4 種製作したが、Fig. 1 に示したものはそれらのうちの A 型で、これは直射 X 線ビームおよび回折 X 線の通過する頂角 80° の円すい孔を両側に有する直径 19 mm、高さ 27 mm の円柱の中心軸に沿い、幅 2 mm、長さ 19 mm (円柱直径)、深さ 12 mm の平らな底を有するみぞを精密に切ったものである。円すい孔の軸は溝壁に対し垂直で、溝壁に接する部分の円すい孔の直径は 3.5 mm である。このみぞに、幅 1.95 ± 0.02 mm、長さ 17 mm、高さ 4~5 mm の大きさの高分子試料⑧を入れる。角ねじ③の回転による進み

* 原稿受理 昭和43年8月14日

** 京都工芸繊維大学工芸学部 京都市左京区松ヶ崎

*** 京都大学工学部 京都市左京区吉田本町

**** 正 会 員 京都大学工学部 京都市左京区吉田本町

Fig. 1. Cross section of compression X-ray camera.

Fig. 2. Photograph showing part of the constitution in the main cylinder of the camera.

が、ボール・ベアリング球④、圧縮力主伝達子⑤、同副伝達子⑥を介して試料⑧に伝達され、試料は圧縮力副伝達子と試料ホルダのみぞの底面との間で圧縮される。圧縮力主伝達子は焼入れされ（S45C鋼）、円柱部と舌の部分とから成る。円柱部は主シリンダの内面に接し、またその側面には、角ねじの回転に伴う回転を止めるつめに対するみぞを有する（Fig. 2）。圧縮力主伝達子の舌の部分は試料ホルダのみぞにはまるが、したと溝壁との間にはやや遊びをもたせてある。これに対し副伝達子は、試料ホルダの溝壁との密着およびすべりが特に良好のように製作されている。これらの部品④、⑤、⑥、⑦、⑨と、後述の力計⑩および副シリンダとの配置を Fig. 2 に示した。

次に圧縮力は次のようにして求める。すなわち、試料ホルダに対して直列に置いたシリンダ⑨の外壁に4枚のひずみゲージ（共和電業KK製、KP-3-A1、ゲージ抵抗120Ω、ゲージ率1.88）を接着してブリッジ回路を構成し、これを共和電業KK製PM5L型ひずみ計に結合してシリンダのひずみを検出し、ひずみに対応する力を、後述の別に作成した力-ひずみ図から得る。

Fig. 3. Photograph of compression X-ray camera in operation.

角ねじの回転は、ウォーム・ギア機構⑬および⑭による。ウォーム・ねじ⑭の回転はマニュアル回転である。定応力測定における定応力の維持は、測定中に起こる高分子試料の応力緩和を、ウォーム・ねじの微小マニュアル回転によって相殺することにより得ることができる。この回転を自動化することは、回転に要するエネルギーおよび自動化装置の規模の点などから、現在のところ考慮していない。ウォーム・ねじは主シリンダに固定された厚さ15mmのたなの上に固定されているので、上述の定応力維持は、カメラへオプティカル・ベンチ・コーリメータの光学系を狂わせることなしに円滑に行なうことができる。試料の圧縮ひずみは、1/1000mmダイヤル・ゲージ⑮により角ねじの変位を測定することによって得ている。このダイヤル・ゲージは、ウォーム・ねじの固定された同じたなの上に固定されている。カメラの材質はS45C鋼である。

Fig. 3 は実測中の試作した圧縮X線カメラを示す。使用X線発生装置は、理学電機KK製D-8C型である。管電圧40kV、管電流18mA、ニッケルはくろ過により得られるCuKα線を、0.5mmφのペンシル型コリメータによりコリメートして使用している。

2.2 試料ホルダ

試料の一軸圧縮とX線回折像の撮影とを理想条件下に両立させることは簡単ではない。Jamieson⁹⁾らあるいはPiermarini¹⁰⁾らは、ダイヤモンド対抗アンビル間で試料を圧縮し、X線をアンビル内部を透過させて試料に入射している。筆者らは、Fig. 4 に示すような4種の試料ホルダを試作した。図に見られるとおり、これらの試料ホルダは、いずれも基本的には、平らな底を有する幅2mmのみぞと、直射および回折X線ビーム通過孔または通過みぞとから成る。試料ホルダA型に関する説明は前述のとおりであり、B、C、D型においては、X線ビームを通過させるために、A型における円すい孔の代わりに、試料みぞに垂直な幅10mm（B型）または3mm（C型およびD型）の山型のみぞが切られている。圧縮応力は一軸性であり、試料の上面と底面とを除く側面のうち、溝壁に対向する部分以外は外界に対してopenである。

Fig. 4. Four types of the sample holders. Vertical cross sections (Above) and upper views (Below).

これらの試料ホルダを使用した場合, 高い圧縮応力の領域において, 理想状態からの背反が次の2点で起こる。(1)試料と透過ビームより上側の試料ホルダ溝壁との間の摩擦力による力の損失。(2)高分子材料の圧縮変形およびフロー変形による圧縮応力の一軸性の消失。(1)に関しては, 試料と溝壁との間の接触面積を小さくするように試料ホルダを設計することが肝要で, 試料ホルダB型およびD型においてはこの点に注意した。また, 試料との相互作用のない潤滑油を溝壁に用いることも有効である。次に(2)に関しては, 入射X線ビームに垂直方向にみた試料の断面が, ビーム断面 (0.5 mmφ) に比べて十分に大きな寸法を有するから, 入射X線ビームと圧縮軸とに垂直方向の試料の変形は(2)の点に関し無視してさしつかえなく, これに対し入射X線ビーム方向に起こる試料の変形が好ましくない問題を提起する。これは不可避の問題であり, 変形量10% (0.2 mm) 程度までは, (2)の観点よりみたときの近似的な測定として実験が許容されよう。すなわち, このことが, 試作した圧縮X線カメラの圧縮応力の値の上限を自ら限定する結果となる。したがって, 試料の結晶化度をできるだけ高め, また薄いフィルム試料を重ねてフィルム面に垂直に圧縮応力を加える方法をとることなどにより, 二次的な意味において, カメラの圧縮応力の上限の値を大きくすることができる。

2・3 力計の力-ひずみ曲線の作成および圧縮応力の求め方

力計⑨の力-ひずみ曲線の作成は, 前述の PM5 L 型ひずみ計と, 振り子式直接荷重方式の 2 t 材料試験機とを使用して行なった。このとき, 力計単独に対して測定することを避け, Fig. 5 に示すとおり, 部品④-⑤-⑥-⑦-⑨-②を実測条件と同じ状態に配置し (ただし部品⑥の圧縮力副伝達子は2個使用した), 材料試験機の圧縮力をボール・ベアリング球と副シリンダ基底面との間で印加した。このようにして得られた力計の力-ひずみプロットの直線性はきわめて良好で,

Fig. 5. Calibration for the strain gauge using a 2-ton load tester of pendulum dead weight type.

Fig. 6. Indicated strain of the strain gauge as a function of load. The strain is expressed by the instrumental value of the strain indicator where the unity corresponds to a strain of 3×10^{-6} .

Fig. 7. Mounting device of the camera for optical bench.

また室温における再現性も非常に良好である。Fig. 6 に力計の力-ひずみ図を示した。

次に圧縮応力の値は, まず見掛けの圧縮応力 σ_a の値が, 圧縮力 F を試料の初期断面積 A_0 で除すことにより得られる。次に見掛けの圧縮応力の試料断面積の変化に対する補正が, 圧縮ひずみを ξ , (平均の) ポアソン比を ν として, $\sigma_a / (1 + 2\nu\xi)$ により求められる。

2・4 カメラ支持台

カメラ本体を光学・ベンチに固定するカメラ支持台は Fig. 7 に示すとおりである。この支持台は, カメラを主シリンダ中心軸, したがって試料ホルダ中

心軸回りの任意の位置に固定できる。また、入射X線ビームとカメラとの関係がちょうど Fig. 1 に示される位置にあるとき、入射X線ビームと主シリンダ軸とのなす角度を、 $90 \pm 40^\circ$ の範囲において傾斜させることができる。

3 測定方法

3.1 一般的方法

通常の平面カメラカセットを使用した場合には、透過X線写真法に関する通常の実験技術を本報告の圧縮X線カメラに適用することができる。Fig. 8 は、 160°C において熱プレス後、プレス間において室温まで徐冷して得た厚さ 1.95 mm の高密度ポリエチレン（ショウレックス 6000）無配向フィルムを試料とし、 $\sigma_a = 0$ および 500 kg/cm^2 （定応力）において撮影したX線図である。図から明らかなように、 $\sigma_a = 0$ においては無配向の粉末図形が得られるが、図の上下方向に加えた $\sigma_a = 500\text{ kg/cm}^2$ の圧縮応力により、各結晶格子面の配向および斜方晶から単斜晶への相転移の起こることがわかる。

高分子X線回折においては、入射X線ビームと結晶の繊維軸（分子鎖軸）との間の角度の関係が特に重要である。試料として延伸配向フィルムを使用し、これ

からたんざく型試料片を切り取り、これを試料ホルダのみぞに積重ねて使用すれば、圧縮軸、入射X線の方向および繊維軸（延伸方向）の間の主要な関係を Fig. 9 (a), (b) に示すように選ぶことができる。図の(c)の配置においては単結晶累積膜を使用するが、この場合には繊維軸はフィルム面に対し垂直である。

3.2 特殊平面フィルムカセットの製作および測定方法

圧縮応力による結晶格子面間隔の圧縮ひずみを測定するには、圧縮応力による反射ピークの半径方向（ 2θ 方向）の微細なシフト（変位）を測定しなければならない。この目的のために、Fig. 10 に示すように、入射X線ビームの直射点を中心として回転し、カセットの黒紙にちょうど接する開角 2° の微細な扇形スリットを有する平面カメラカセットを製作した。使用するX線フィルムの大きさは、 $4.3\text{ cm} \times 10\text{ cm}$ あるいは $4.3\text{ cm} \times 20\text{ cm}$ である。この特殊カセットを使用した測定方法は次のとおりである。

まず、デバイ・シェラ図の撮影においては、圧縮応力印加前、応力下および応力除去後の3時点 t_1 , t_2 , t_3 において、あるいは、要するに試料ホルダにセットした同じ試料に関し、任意の応力条件および履歴

(a) Unoriented annealed film under no applied stress.
(b) The same sample as subjected to a constant compressive stress of 500 kg/cm^2 . Stress direction vertical. Both were obtained by using nickel-filtered copper radiation (40 kV , 18 mA) under film exposure of 20 min .

Fig. 8. X-ray diffraction patterns of high density polyethylene.

Fig. 9. Three major experimental arrangements for the incident X-ray beam, fiber axis (F.A.) of the oriented sample and the compressive stress (σ).

Fig. 10. Flat film cassette equipped with a special metal shield which permits exposure of 2° section of the film.

条件において選んだ3個の時点 t_1 , t_2 , t_3 において, 扇形スリットの操作により, それぞれ1回ずつ, しかも開角 2° の扇形露光帯を互いに充分接近させて露出を行なう。上述の t は露出開始時間を意味する。また, 繊維図の赤道または子午線の撮影においては, 2個の時点 t_1 , t_2 において, 扇形露光帯が, 反射スポットの半径方向中心軸を境として, ちょうど対称の位置にあるように互いに接近させて露出を行なう。このようにして撮影されたX線写真ネガは Fig. 11 に示すように得られる。すなわち, 同じ試料の種々の力学的条件下での反射ピークの位置を, 1枚のX線写真ネガ上において, 互いに直接に, また多くの格子面に関して同時に比較することができる。また入射X線ビーム像を適当な濃度でネガ上に記録できる。したがって, その位置より, 反射線(またはスポット)までの距離を測定し, 常法に従って反射格子面の面間隔あるいはカメラ距離を決定することができる。

次に, Fig. 11 のネガを用いた反射ピークのシフトに対する測定を以下に行なった。すなわち, Fig. 11 において, 特定の反射ピークに関するそれぞれ異なる応力条件で得られた2個(繊維図)または3個(デバイ・シェラ図)のX線反射像の全体を, 顕微鏡下に 35 mm カメラにより10倍に拡大撮影した。これをさらに引伸機により手札の大きさの印画紙上に転写し, 顕微鏡視野内に設けたスケールを基礎に, 印画紙上において反射ピークのシフトを測定した。顕微鏡写真撮影装置はオリンパス PM-6 を, また引伸機は

Fig. 11. Schematic diagram of (a) powder patterns obtained by exposures at times t_1 (Central), t_2 and t_3 and (b) equatorial (Or meridional) fiber patterns obtained by exposure at times t_1 and t_2 . The metal shield is rotated after each exposure.

*1 各格子面は一般に圧縮応力ベクトルに対して傾斜しているから, 垂直応力に対する補正を考慮する必要がある。

*2 Fig. 11 のX線ビーム直射点の上下両側の扇形露光帯において, 高密度ポリエチレンの鮮明な200反射(デバイ・シェラ図)を利用して, ネガフィルムの入射X線ビームに対する垂直性を検討し, $90^{+0.2}_{-0.0}$ の良好な結果を得た。

フジ引伸機B型を使用した。視野内スケールの1目盛の絶対長さは, 島津 0.01 mm 対物マイクロメータを使用して常法により決定した。

上述の測定結果の例を Fig. 12 以下に示す。Fig. 12 に使用した試料は, 90°C の空気浴中で10倍に熱延伸後, 120°C において熱固定した厚さ $0.2\sim 0.3\text{ mm}$ の高密度ポリエチレン(ショウレックス 6000)配向フィルムである。この試料から所定の大きさ(延伸方向 9.0 mm, 直角方向 $1.95\pm 0.02\text{ mm}$)のたんざく型フィルムを切り取り, これを約20枚重ねて試料ホルダD型にセットし, Fig. 9 の配置(a)により, カメラ距離 10 cm, 露出時間 6 分, $\sigma_a=500\text{ kg/cm}^2$ の定応力に対し, t_1 =応力印加前約10分, t_2 =応力印加後3分として撮影した。Fig. 12 の各ネガにおいて, 上下方向が圧縮方向に相当し, また左側の露光帯が t_1 に, 右側の露光帯が t_2 に対応し, 図に見られる強い赤道反射は, 広角側(上側)が 200, 内角側(下側)が 110の各反射である。3202 番のネガは, 3201 番に対する露出終了後, カメラを 180° 水平回転し, 入射X線ビームの当る試料の側面を反対側とし, その他の条件を同じにして得られた結果である。Fig. 13 および 14 は, 広角側の200反射像の前述の測定方法に従う拡大図であり, 各図において, 下側が直射ビーム側, また右側の露光帯が t_1 に, 左側の露光帯が t_2 に対応する。刻印されているスケールの1目盛は絶対長さで 0.0781 mm に相当する。

Right film: Before (Left section) and after (Right section) application of a constant compressive stress of 500 kg/cm^2 , obtained by exposure of 6min for each section. Left film: The same as for the right film with the exception of the incident X-ray beam being impinged on the opposite side with respect to the same sample which was attained by a horizontal 180° rotation of the camera.

Fig. 12. Equatorial fiber patterns of high density polyethylene drawn film obtained by using the special film cassette under the experimental arrangement (a) illustrated in Fig. 9. Stress direction vertical. 110 (In lower angles) and 200 (In wider angles) reflections are seen.

Fig. 13. Magnified photograph under microscope of the part of the 200 reflections registered on the film No. 3201, the right and left sections being exchanged in position. One graduation of the scale corresponds to 0.0781 mm. The radial shift of the 200 peak induced by the compressive stress ($\sigma_a = 500 \text{ kg/cm}^2$) was measured to be +0.633 mm.

Fig. 14. Magnified photograph of the part of the 200 reflections in the film No. 3202. The measured radial shift of the 200 peak was +0.625 mm which is in good accordance with the result obtained in Fig. 13, showing no buckling of the sample under compression.

Fig. 13 および 14 において、白色の金属細線を張ったワクを使用して、各ピークの反射濃度の中心位置を、他の側の露光帯をおおいながら刻印スケールに基

づいて読み取り、数回の読み取り値の平均値を求め、それらの差をもって反射ピークのシフト (dr) とした。Fig. 13 および 14 の測定例では、 dr の測定誤差幅は 0.05 mm (0.6 目盛) であった。以上の結果、Fig. 13 の 200 反射に対して $dr = +0.63 \text{ mm}$ (+8.0 目盛) が、Fig. 14 の 200 反射に対して $dr = +0.63 \text{ mm}$ (+7.9 目盛) が得られ、両者の dr 値はよく一致した。したがって、圧縮による試料の坐屈がなんら起こっていないことが同時に証明された。^{*3}

終わりに本研究にあたり、ご指導いただいた同志社大学工学部桜田一郎教授に深謝する。カメラの製作をご援助いただいた京都工芸繊維大学工学部岡本隆教授、富岡技官、材料試験機の使用を許可された同福田正成教授、また、本研究を通じ終始ご激励とご援助をいただいた同増尾富士雄教授に厚く感謝する。

(昭和43年6月29日 高分子研究発表会、昭和43年7月18日 第7回X線材料強度に関するシンポジウムにて講演)

参 考 文 献

- 1) たとえば Sakurada, I., T. Ito, and K. Nakamae, J. Polymer Sci., Part C, **15**, 75 (1966).
- 2) 文献 3) および 4) にもみられるとおり、これらの高圧X線カメラの多くは 20~30 kbar, すなわち 20~30 t/cm² の圧縮能力を有する。また、100 kbar の高圧X線回折装置が Hall らおよび Jamieson らにより報告されている: Barnett, J. D., and H. T. Hall, Rev. Sci. Instr., **35**, 175 (1964); Jamieson, J. C., and A. W. Lawson, J. Appl. Phys., **33**, 776 (1962).
- 3) Jamieson, J. C., A. W. Lawson, and N. D. Nachtrieb, Rev. Sci. Instr., **30**, 1016 (1959).
- 4) Piermarini, G. J., and C. E. Weir, J. Research Natl. Bur. Standards, **66 A**, 325 (1962).

*3 無配向高密度ポリエチレンフィルムを接着し、これには力が伝達されないようにしたコの字型のシンチュウの模擬試料に対し、230 kg の圧縮を行なったが、圧縮前後において、ポリエチレン110および200反射の位置はまったく変化しない。このことは、圧縮により試料ホルダの位置が移動するような、設計および製作上の誤まりのないことを示している。