(昭和44年11月26日受理)

ポリエチレンフィルムの横方向への延伸における結晶相の配向挙動

藤森工業株式会社研究所 高橋 亨・佐藤 一郎

DEFORMATION PROCESSES OF POLYETHYLENE IN THE
STRETCHING TO THE DIRECTION PERPENDICULAR OF
FILM INTERPRETED IN TERMS OF CRYSTAL ORIENTATION

By Tōru Takahashi, Ichirō Satō

(Research Department, Fujimori Kogyo Company Ltd. 56, Imai
Kami-Cho, Kawasaki-City, Kanagawa Prefecture, Japan)

Orientation behavior of crystalline phase in the uniaxial stretching of tubular extruded polyethylene film in the direction perpendicular to the machine direction is discussed quantitatively in terms of the X-ray pole figure and the degree of biaxial orientation functions.

In the stretching the following deformation processes are recognized :

(1) The screw axis of lamellar texture shifts to the stretching direction. The order of orientation distribution of b -axis about the screw axis is still kept up at the displacement of the screw axis.

(2) The shifting of screw axis is attended by a -, c -axes rotation about b -axis. And the value of biaxial orientation functions $\overline{\cos^2 \Phi_{c,y}}$ and $\overline{\cos^2 \Phi_{a,x}}$ is recognized to increase gradually.

The crystal c -axis becomes, finally, almost parallel to the stretching axis and a -, and b -axes take optionally rotating orientation in the perpendicular direction to c -axis.

(Received November 26, 1969)

1. 緒 言

高密度ポリエチレンのインフレーションフィルムを第1図のように、その成型方向に対して直角方向へ熱延伸するとき、あるいは c 軸高配向ポリエチレンフィルムをその直角方向へ熱延伸するとき、その引張り力はせん断力に分解する。ポリエチレンフィルムの結晶相の塑性挙動

Fig. 1. Schematic diagram of Load-Elongation curves of tubular extruded polyethylene film in the two stretching systems.

を理解し、結晶回転によって生ずる集合組織の発生の過程を直観的、定性的に見ようとしたものである。検討は極図形と二軸配向係数の観点から行なった。二軸配向係数の取扱いは Wilchinsky¹⁾, Desper and Stein²⁾ らの報告に従った。

2. 実 験

2.1 X線回折によるポリエチレン結晶の a , b , c 軸の2軸配向性の評価

第2図のような単位球を考え、方向ベクトル ON と測定しようとする空間の特定2軸 Oz, Oy とのなす角度をそれぞれ Φ (極角), Ψ (方位角) とすると方向ベクトル ON の球面での分布函数は $N(\Phi, \Psi)$ である。総ての Φ_x, Ψ_x における $N(\Phi_x, \Psi_x)$ の分布状態を表すのに Stein らは第3図に示したような Φ_x, Φ_y, Φ_z の関係を用い、三つの $\overline{\cos^2 \Phi_i}$ の組合わせにより示した。それらは式1~3により導出される。

$$\overline{\cos^2 \Phi_x} = \frac{\int_0^{\pi/2} \left[\int_0^\pi N(\Phi_x, \Psi_x) d\Psi_x \right] \cos^2 \Phi_x \sin \Phi_x d\Phi_x}{\int_0^{\pi/2} \left[\int_0^\pi N(\Phi_x, \Psi_x) d\Psi_x \right] \sin \Phi_x d\Phi_x} \quad (1)$$

Fig. 2. Position of plane normal N located by spherical coordinates ϕ and ψ .

Fig. 3. Orientation of the $[hkl]$ normal for the crystallites and location of ϕ_x, ϕ_y, ϕ_z .

Fig. 4. Location of polar angle ϕ_x and azimuthal angle ψ_z shown in pole figure.

Fig. 5. Explanation for the test specimens used. (Experimental material: Tubular extruded film)

$$\overline{\cos^2 \phi_z} = \frac{\int_0^{\pi/2} \int_0^\pi N(\phi_x, \psi_z) \sin^3 \phi_x \cos^2 \psi_z d\psi_z d\phi_x}{\int_0^{\pi/2} \int_0^\pi N(\phi_x, \psi_z) \sin \phi_x d\psi_z d\phi_x} \quad (2)$$

$$\overline{\cos^2 \phi_x} + \overline{\cos^2 \phi_y} + \overline{\cos^2 \phi_z} = 1 \quad (3)$$

ϕ_x, ψ_z の角度のとり方は第4図に示した。ある極角 ϕ_x における分布函数 $N(\phi_x, \psi_z)$ は

$$N(\phi_x, \psi_z) d\psi_z = KI_{(\alpha, \beta)} \alpha \beta \quad (4)$$

で求めた。 K は比例定数であり、 $I_{(\alpha, \beta)}$ は x 軸と入射 X 線との間の傾斜角 α を一定に保った状態で走査角をある 2θ に保ちながら求めた X 線方位 (β) 強度分布であり、この場合、試料は $\alpha=5^\circ$ ステップ毎に $\beta=0^\circ$ から 90° まで回転させた。なお $N(\phi_x, \psi_z)$ の $\phi_x=\pi/2$ から 0° に至る分布は X 線透過回折法³⁾ と反射回折法 (シュルツ法⁴⁾)

を組合わせることにより求めた。

結晶三主軸の配向分布の測定は (200), (020) 回折を用いて直接 a , b 軸の配向を, また c 軸の配向を式 5 によって求める方法と, (200) 回折から直接 a 軸配向を求める [110] および [200] の $\overline{\cos^2 \phi_i}$ の観点から式 6 を用いて c 軸配向を求め, さらに b 軸配向を式 5 によって求める方法の選択によった。

$$\overline{\cos^2 \phi_{a,i}} + \overline{\cos^2 \phi_{b,i}} + \overline{\cos^2 \phi_{c,i}} = 1 \quad (5)$$

$$\overline{\cos^2 \phi_{c,i}} = 1$$

$$= \frac{(1 - 2 \sin^2 \rho_{200}) \overline{\cos^2 \phi_{110,i}} - (1 - 2 \sin^2 \rho_{110}) \overline{\cos^2 \phi_{a,i}}}{\sin^2 \rho_{110} - \sin^2 \rho_{200}} \quad (6)$$

ここで ρ は unit cell から求められるところの a 軸と

各逆格子ベクトルのなす角度であり, i は方向ベクトル x, y, z を意味する。

2.2 試料

フィルムは高密度ポリエチレン Hizex 5000 S であり厚さ 70μ にインフレーション法で製膜したものである。延伸は 100°C においてインストロン型オートグラフにより変形速度 $6\%/min$ で自由幅一軸延伸を行ない, いろいろなひずみ率を与えた後, 徐冷し, クリップから取りはずし, 第 5 図のように引張方向の中央部から X 線回折用試料を採取した。一方, 同一のインフレーションフィルムを前報⁵⁾の方法によってその M.D. へ自由幅で 200% 熱延伸を行なって c 軸配向フィルムを得, これを材料として, その横方向へ 100°C にて変形速度 $170\%/$

Table 1. Biaxial orientation of three crystallographic axes of polyethylene crystallites in the stretching for transverse direction of tubular extruded film.

Specimen	$\overline{\cos^2 \phi_a}$			$\overline{\cos^2 \phi_b}$			$\overline{\cos^2 \phi_c}$		
	x	y	z	x	y	z	x	y	z
No. 0	0.306	0.231	0.463	0.473	0.480	0.047	0.221	0.289	0.490
No. 2	.312	.219	.469	.473	.472	.055	.215	.309	.476
No. 3	.350	.143	.507	.504	.422	.074	.146	.435	.419
No. 4	.391	.121	.488	.501	.382	.117	.108	.497	.395
No. 5	.459	.091	.450	.497	.310	.193	.044	.599	.357
No. 6	.500	.045	.455	.481	.082	.437	.019	.873	.108
No. 7	.496	.014	.490	.486	.070	.444	.018	.916	.066

Fig. 6. Equilateral triangle coordinates representing the degrees of biaxial orientations of crystallites in terms of the three quantities of $\overline{\cos^2 \phi_i}$. Test Specimens: Tubular extruded PE film and its stretched films for transverse direction.

minで自由幅軸延伸を行ない、第5図に示したような各ひずみ率を与えた試料についてもX線回折実験を試みた。

3. 実験結果および考察

第5図の各試料についての二軸配向係数を第1表に、またそれらの正三角形プロットを第6図に示した。第7-0~7-7図にそれらの極図形を示した。

横方向への引張りは構造要素に対してせん断応力となって作用し、試料の変形は結晶 c 軸の方位の変化を伴う。引張りを試料の両端に加えると、試料の変形は第5図上部の模式図のように起り、結晶 c 軸のせん断角は試料の引張り方向各部分で一様でなく、初期方位との間の傾きの小さい部分（クリップに近い位置の部分）から大きい部分（中央部）まではほぼ連続的に存在している。変形がすすむにつれて回転は続き、 b, c 軸の方位変化は畜

Fig.7-0. Pole figures of polyethylene film in the process of stretching for transverse direction.

Fig.7-1. (continued)

積され、試験片 No. 7 に至ると試料中央部の結晶 c 軸の方位分布の中心は完全に引張り方向に一致し、中央部の方位変化は終了し、方位分布の巾は減少してゆき、降伏が全体におよぶ間、せん断応力はほぼ一定に保たれる。この変化に際しては c 軸の方位変化に伴って変位するところの重なった斜めの線すなわち deformation-band を観察することができる。

先にわれわれはインフレーション法で製膜した高密度

ポリエチレンフィルムの M. D. への延伸に際しては、Holmes et. al⁶⁾ により提案された“Type-I”あるいは Kobayashi⁷⁾ により提称された“Screw-Dislocation-Model”の結晶集合組織から“Fiber-Type”の集合組織への転換を認め、延伸による変形の初期段階においては、その限界のケースとして“Type-I-Model”と“Fiber-Type-Model”との共存を観察し、延伸による変形の進展はこれら簡単な二つの Model の相対量の変化として説明で

Specimen No. 2

Fig. 7-2. (continued)

Specimen No. 3

Fig. 7-3. (continued)

きることを認め、しかもこの転換は Keller により提称された "Type-II-Model" の結晶集合組織の回転関係⁶⁾を踏襲することを報向した⁵⁾。

今回の実験に用いたインフレーション法製膜ポリエチレンフィルムは第1表に示した結晶配向係数および第7-0図の極図形を与え、結晶 a 軸の配向は z 軸に平行に配向したものから、 z 軸に対して傾斜して存在するものまで広く分布しており、その分布の相対量は z 軸からの傾斜

角度が大きくなるにつれて少くなる。フィルム法線に対する平均配向角度 $\overline{\Phi_x}$ を式7により求めた結果、 60.24° であった。

$$\overline{\Phi_x} = \frac{\int_0^{\pi/2} \left[\int_0^\pi N(\Phi_x, \Psi_z) d\Psi_z \right] \Phi_x \sin \Phi_x d\Phi_x}{\int_0^{\pi/2} \left[\int_0^\pi N(\Phi_x, \Psi_z) d\Psi_z \right] \sin \Phi_x d\Phi_x} \quad (7)$$

このフィルムの横方向への自由幅延伸においては次の二つの結晶配向変化の素過程を経ることが認められた。

Specimen No. 4

Fig. 7-4. (continued)

Specimen No. 5

Fig. 7-5. (continued)

Specimen No. 6

Fig. 7-6. (continued)

Specimen No. 7

Fig. 7-7. (continued)

Fig. 8. Illustration of the shifting of screw axis to the inflation direction caused by the stretching perpendicular. The original idea of the screw dislocation structure has been proposed by Kobayashi et al. (Ref. 9)

Table 2. Biaxial orientation of three crystallographic axes of polyethylene crystallites in the stretching for transverse direction of highly c -axis oriented film.

Specimen	$\overline{\cos^2 \Phi_a}$			$\overline{\cos^2 \Phi_b}$			$\overline{\cos^2 \Phi_c}$		
	x	y	z	x	y	z	x	y	z
No. 1	0.493	0.445	0.062	0.477	0.497	0.026	0.030	0.058	0.912
No. 2	.581	.328	.091	.387	.509	.104	.032	.163	.805
No. 3	.622	.272	.106	.347	.522	.131	.031	.206	.763
No. 4	.647	.143	.210	.314	.454	.232	.039	.403	.558
No. 5	.534	.128	.338	.431	.242	.327	.035	.630	.335
No. 6	.529	.114	.357	.444	.148	.408	.027	.738	.235
No. 7	.528	.087	.385	.458	.017	.525	.014	.896	.090

第1はラセン軸の張力方向へのシフトである。結晶 b 軸はラセン軸の垂直方向で、初期のラセン軸まわりの回転関係を完全に保持しつつ、引張りによるラセン軸の y 軸方向へのシフトに従う（第8図）。

第2は a , c 軸もまた b 軸同様、ラセン軸まわりに回転しながらラセン軸の方位変化に従うのであるが、この変化に並行して (100) 面で [001] 方向への塑性すべりが優先しておこり、このすべり面は変形とともに結晶 b 軸まわりに回転してフィルム面に近ずき、 a 軸はフィルム法線からの平均配向角度を次第に小さくし、 x 軸に平行した成分の相対量を増加する。これとともに c 軸はラセン軸に平行に配向する成分の相対量を増加し、次第に明瞭な (002) 極図形を認めることができるように変化する。

変形過程の最終段階においては結晶 c 軸は引張り軸 y に漸近し、 a , b 軸はその垂直方向で任意の回転関係をとるに至るが、その c 軸は配向を僅かに異にする領域が双晶的な配置をとっているものと思われる。このことは変形の最終段階における $\overline{\cos^2 \Phi_{c,x}}$ と $\overline{\cos^2 \Phi_{c,y}}$ の値の不一致なこと、および得られた延伸物の引張り軸にそった引裂き抵抗の大きいこと等機械的性質の点からも裏付けられた。

次に c 軸高配向フィルムの横方向への自由幅延伸について検討を行なった結果を述べる。

第9図に示したおのおのの延伸試料についてその結晶主軸の配向係数を第2表に、またそれらの正三角形プロットを第10図にそれぞれ示した。

横延伸前には c 軸を中心にした a , b 軸の任意の回転関

Fig. 9. Explanation for the test specimens used. (Experimental material: Previously uniaxial stretched film)

Fig. 10. Equilateral triangle coordinates representing the degrees of biaxial orientations of crystallites in terms of the three quantities of $\cos^2 \phi_i$. Test specimens: Highly c-axis oriented film and its stretched films for transverse direction.

係（正しくは平均的にみて楕円状回転分布にあり楕円の長軸が横方向）にあるラメラは横方向への引張りにより、その a 軸の $\overline{\cos^2 \Phi_x}$ の値を、 b 軸の $\overline{\cos^2 \Phi_y}$ の値をそれぞれ増加させ、多重配向 texture をとり、次に z 軸に平行に配向した c 軸が張力方向ヘシフトする。この c 軸の変位は第 10 図の正三角形プロットにみられるように、フィルム面に対して平行移動である。このようにして c 軸の主配向角度は初期の $\zeta=0^\circ$ から最終的には 90° へと第 3 表のように漸近する。特徴的なことは第 12 図にみられるように、 c 軸の配向の分布が横延伸を通じて方位角方向へ散乱せず、第 3 表の主配向角度を中心に高度の集中度を保っていることである。第 3 表の c 軸主配向角度 ζ を、第 2, 3 図の固定座標 z と一致させるよう Ψ_z について角度変換して $\Psi_\zeta=0^\circ$ とし、(200) および (110) 回折の分布函数 $N(\phi_z, \Psi_z)$ から式 5, 6 を用い

Table 3. Center of orientation distribution of c -axes in terms of azimuthal angle

Specimen	ζ
1	0°
2	14.7°
3	19.2°
4	37.7°
5	59.0°
6	68.4°
7	81.7°

て二軸配向係数を specimen No. 5 について求めた結果概ね

$$\overline{\cos^2 \Phi_x} = 0.038$$

$$\overline{\cos^2 \Phi_y} = 0.094$$

Fig. 11. (200) Pole figures in the stretching for transverse direction of highly c -axis oriented film.

Fig. 12. (continued). (002) Pole Figures.

$$\overline{\cos^2 \phi_z'} = 0.868$$

であった。

この数値および変形の最終段階の結晶 3 主軸の二軸配向係数の値は、このようにして延伸された構造物の延伸組織が双晶的構造をとっているものであることを暗示するものである。結晶配向の測定は形態を規定するものではないということを認識するものであるが、結晶配向の観点からこれらの系における結晶の塑性挙動に伴う集合組織の発生の素過程について暫定的な結論を提示するものである。

文 献

- 1) Z. W. Wilchinsky ; *J. Applied Phys.*, 31, 543 (1961)

- 2) C. R. Desper and R. S. Stein ; *J. Applied Phys.*, 37, 3990 (1966)
- 3) B. F. Decker, E. T. Asp and D. Harker ; *J. Applied Phys.*, 19, 388 (1948)
- 4) L. G. Schulz ; *J. Applied Phys.*, 20, 1033 (1949)
- 5) T. Takahashi and I. Sato ; *Polymer J.*, 1, 296 (1970),
- 6) D. R. Holmes, R. G. Miller, R. P. Palmer and C. W. Bunn ; *Nature*, 171, 1104 (1953)
- 7) K. Kobayashi ; in *Polymer Single Crystal*, P. H. Geil, Ed. (Interscience, New York, 1963) p. 465~475
- 8) A. Keller ; *Nature*, 174, 926 (1954)
- 9) K. Kobayashi and T. Nagasawa ; *J. Polymer Sci.*, Part C, No. 15, 163 (1966).