(昭和46年12月16日受理)

ポリエチレン球晶の変形挙動について

片岡 紘三・高橋 利禎
福井大学工学部
辻本 石雄

THE DEFORMATION BEHAVIOR OF POLYETHYLENE SPHERULITE

By Kōzō Kataoka, Toshisada Takahashi and Ishio Tsujimoto

(Faculty of Engineering, Fukui University,
Fukui City, Fukui Prefecture, Japan)

The deformation behavior of polyethylene spherulite composed of spherical shells (extinction bands) was studied by polarized microscope. The spherulitic films were drawn with various ratios at 20°C and 100°C, and the elongation ratios of each shell were evaluated.

The results obtained are as follows;

(1) The elongation ratio of the outermost shell, being the same as that of spherulite, is less than that of the sample. This indicates that the relative motion occurs between spherulites. The deviation from affine deformation is less for the hot drawn film than for the cold drawn film.

(2) The thickness of each elemental shell is almost uniform for the homogeneously deformed two-dimensional spherulite. Consequently the elongation ratios of outer shells are less than that of inner shells.

(3) Similarly a spherical shell in three-dimensional spherulite deforms to an ellipsoidal shell, though the thickness of an elemental shell is not uniform. The crystal lamellae constituting these deformed shells must be disrupted to fulfill the geometric requirement.

(4) Deformation modes within a three-dimensional spherulite, which are generally deviated from affine deformation, depend on elongation ratios and deformation temperatures.

(Received December 16, 1971)

1. 緒 論

球晶の変形過程を解明することは工業的にも基礎的にも重要な課題であり、結晶および非結晶部の配向過程、形態変化などについて多くの研究がなされている^{1)~7)}。ところで球晶を含む高分子膜の変形過程を解析するには、(i)試料外形の変形率と球晶外形の変形率との関係、(ii)球晶外形の変形率と球晶内部の変形率との関係を明らかにすることが必要である。(i)については3次元球晶より構成されているフィルムの場合、体積一定のアフィン変形で近似できることなどが報告されている^{8),9)}。また(ii)に関しては、2次元球晶についても3次元球晶についても定性的な観察結果が報告されており、それぞれについて、わらじ型¹⁾または回転楕円体型⁷⁾に変形することなどが見出されている程度である。したがって球晶内部の変形様式についてはまだ不明な点が多い。

この報告ではポリエチレンの2次元球晶および3次元

球晶を含む膜を試料として、1軸延伸によるネッキングまでの球晶の変形様式を主に(ii)の点について明らかにしようと試みた。延伸倍率、延伸温度を変えて検討したところ、球晶の変形様式は球晶の状態(2次元球晶か3次元球晶か)、延伸倍率、延伸温度に依存してかなり異なることなどが見出された。なお圧縮変形の場合についても検討した。以下にその結果を報告する。

2. 実験方法

2.1 試料作成

ポリエチレン(ハイゼックス 5000 S)を原試料とした。2次元球晶フィルムは、ポリエチレンを α -クロロナフタン中に溶解し(約150°C)、同温度で溶媒を蒸発させた後室温まで徐冷した。フィルムの厚さは約30 μ 、球晶の直径は約0.2 mmであった。3次元球晶フィルムは、ホットプレスを用いポリエチレンを200°Cで溶解した後室温まで徐冷して得た。フィルムの厚さは約0.3

Fig. 1. Schematic representation of the three-dimensional spherulites. (Draw direction horizontal)

Fig. 2. Schematic representation with respect to a method of measurement of the deformation ratio within a spherulite.

mm, 球晶の直径は約 40μ であった。

2.2 延伸方法および試料外形の縦横の変形比

2次元および3次元球晶を含むポリエチレンフィルムを長さ 40 mm, 幅 8 mm に切り出し手動延伸機を用いて延伸した。延伸の際の有効長は 10 mm とし, 10%/min の延伸速度で温度 20°C (空气中) および 100°C (沸騰水中) で延伸した。以下の変形比の測定は延伸後 1 日室温で放置してから行なった。

試料外形の変形率は約 1 mm 間隔につけた印の変化により延伸方向と平行および垂直方向において測定した。それぞれの変形率の比 $l/l_0/w/w_0$ を「変形比」とした (未延伸時の長さを l_0 , 幅を w_0 とした)。

2.3 球晶の縦横の変形比の測定方法

3次元球晶よりなるフィルムの延伸方向に平行な断面をモデル的に示したのが Fig. 1 である。試料はフィルム面に直角に, また延伸方向に平行にフリーハンドで安全カミソリで切り, 厚さをマイクロメータで測定し, 10 μ 前後の試料で検鏡試料とした。この際, 厚さにむらのあるような試料は除いた。これを観察する際, 偏光顕微鏡下でピントを上下させても球晶の境界が移動して隣接球晶の境界と重なり合わないような球晶を選び, 最大直径のところにピントを合わせて写真撮影し, これについて変形比を求めた。この場合 Fig. 1 の D_i の範囲内の断面において測定が行なわれたと考えられる。Fig. 2 において変形されて楕円形となった球晶の中心を $x=0$, 短軸の半径方向を横軸にとり, 環状構造のリングが隣接球晶とぶつかることなく完結されたリングとして認められる殻を最外殻とし $x=1$ とした。球晶のたて横の変形比とはこの最外殻についての長軸と短軸の長さの比を L/W とする。球晶内部におけるそれぞれの殻の l_i/w_i を求め, これを球晶内部のたて横の変形比とした (以下単に変形比という)。一般に $l_i/w_i = f(x)$ ($0 < x \leq 1$) は x によって異なるので, これを Fig. 2 のように x に対してプロットした。

3. 結果と考察

球晶を含む高分子フィルムの変形過程を解明するには緒論で述べたような (i), (ii) の点が問題となる。以下この点に関してわれわれの得た結果について述べる。

3.1 試料外形の変形比と球晶外形の変形比

3.1.1 2次元球晶

延伸の際, 球晶間および球晶内において, ネッキングを伴う不均一な変形が起こり試料外形の変形比を評価することはできなかった。

3.1.2 3次元球晶

Fig. 3 は試料外形と球晶外形の延伸方向と, それに垂

Fig. 3. Relations of the deformation ratio between bulk and periphery of spherulite in elongation.

直方向の大きさの比 (L/W) の実測値, および体積一定とした場合の L/W の計算値 (実線) を延伸率に対してプロットしたものである。試料外形の L/W の値は, 体積一定と仮定した時の計算値にはほぼ一致しているが, 球晶外形の L/W の値は約 10% 延伸したあと試料外形の L/W の値より小となっていることがわかる。この場合, 明らかに球晶の変形比は試料の変形比より小であり, アフィン変換の仮定は成立していないことになる。これは球晶間にずれが起こっていることによるものと考えられる。この傾向は低温で延伸した場合のほうが大きい。これは低温における変形の場合のほうが, 球晶境界における応力集中が起こりやすいことによる。

3.2 変形様式の評価方法

Wilchinsky¹⁾が述べているように, 球晶の変形様式には形式的に相似型のもので多重殻型のものが考えられる。Fig. 4. (a) は変形前の同心多重殻からなる球晶を示す。これが変形する場合, 内殻が最外殻と相似に変形する場合を相似型変形 (Fig. 4. (b)), 球殻の厚さを一定に保ちながら変形する場合を多重殻型変形 (Fig. 4(c)) と称している。

球晶の変形様式を表わすのに, 楕円形となった殻の長軸と短軸の比 (変形比 l/w) で示すことにする。相似型

変形の場合, 各殻は相似であるから変形比 (l/w) の値は球晶内部のどの部分でも一定である。一方多重殻型変形の場合には, 殻間距離が一定という条件から短軸方向を x (球晶の中心を $x=0$, 最外殻を $x=1.0$ とする) とし, x 軸上の任意の点を x_i とすると, x_i と x_i を含む殻の長軸との比 (l_i/w_i) は内殻になるほど大となり, l_i/w_i を球晶の半径 (x) に対してプロットすると双曲線となる。そこで球晶の変形様式を次式で表わす。

$$l_i/w_i = f(x) = (L/W - 1)(P + 1)/(x + P) + 1 \quad (1)$$

ここで L/W は球晶最外殻の長軸と短軸の長さの比 (球晶の変形比), P は変形様式を表わすパラメータである。 $P=0$ のとき $f(x)$ は $x=1.0$ で L/W の値をとる双曲線となり, これは多重殻型変形を表わす。 $P=\infty$ のとき $f(x)$ は $0 < x \leq 1$ において常に L/W の値をとり,

Fig. 4. Deformation modes within a spherulite. (Draw direction vertical)

Fig. 5. Relations between the parameter and the deformation ratio shown in equation (1).

相似型変形となる。

(1)式において球晶外形の変形比 (L/W) と P が変わるとき球晶内の変形比 (l_i/w_i) がどのように変化するのか計算した結果を Fig.5 に示してあり、球晶最外殻の変形比が一定でも P の値により球晶内の変形比は著しく異なる。実測した l_i/w_i の x に対する曲線によく合致する

Fig. 6. Relations of the deformation ratio between periphery and inner of spherulite. Drawn two-dimensional spherulite at 20°C and 100°C.

曲線を与えるような P の値を図上で求めると、この P の値より変形が相似型であるか多重殻型であるかを評価することができる。この P の値の変化は、球晶内の何らかの物理量と直接対応できるというような値ではないが、ポリエチレンの変形様式が多重殻型か相似型か、またはその中間であるかを形式的にあらわすもので、これによりたとえば延伸による変形様式の変化の過程を把握できる。

3.3 球晶外形の変形比と球晶内部の変形比

3.3.1 2次元球晶

20°C および 100°C で延伸した2次元球晶の l_i/w_i を x に対してプロットしたのが Fig.6 である。実測値によく合致する曲線 (点線) を与える P の値を求めた。実線は球晶最外殻の L/W が実測値と同じ値にしたときの $P=0$ の曲線である。 P の値は延伸比によらず小さい値となっており、変形が多重殻型に近い変形様式にしたが

Fig. 7. Optical micrographs of drawn three-dimensional spherulite. *a* and *b* were drawn at 20°C and 100°C. (Draw direction horizontal)

っていることがわかる。これはラメラの半径方向の周期的よじれ構造、すなわち環状構造がよく発達しており、変形によってもこの構造が維持される傾向の強いことを示している。内殻部が外殻部よりも変形率が大であるのは、球晶の形成過程の形態学的検討から小林¹⁰⁾らによ

て指摘されているように、球晶中心部は構造が粗であり応力集中を受けやすい領域であるためと考えられる。ラメラのよじれ周期の間隔に変化がもたらされなければならない相似型の変形様式に移行する以前に、球晶は内部においてネッキングを起こし破壊されてしまう。

3.3.2 3次元球晶

延伸した3次元球晶の偏光顕微鏡写真を Fig.7 に示す、%は球晶最外殻の変形比から、球晶が体積一定で変形したとして、計算した値である。このような3次元球晶について変形比を π に対してプロットしたのが Fig.8

Fig. 8. Relations of the deformation ratio between periphery and inner of spherulite. Drawn three-dimensional spherulite at 20°C and 100°C.

Fig. 9. Relations between the parameter and the deformation ratio of periphery of spherulite.

Fig. 10. Deformation mechanism of polyethylene spherulite.

である。20°C で延伸した場合も、100°C で延伸した場合も、変形初期には多重殻型の変形様式にしているが、変形の進行とともに相似型の変形様式との中間の変形様式に移行してくる。100°C で延伸した場合のほうが20°C で延伸した場合よりも多重殻型の変形様式に近いこともわかる。これは2次元球晶の場合と同じように比較的粗な球晶中心部に応力が集中しやすいためと考えられる。顕微鏡的にも中心部の多重殻構造は破壊されてしまっており、ほとんど観察できない。

実測値によく合致する曲線(点線)を与えるような P の値を求め、これを球晶最外殻の変形比および延伸率(L/W より体積一定として計算した)に対してプロットしたのがFig.9である。3次元球晶を20°Cで延伸した場合には、 P の値は変形比が大きくなるとともに連続的に大となり、球晶の変形は変形の進行とともに相似型の変形様式に移行していくことがわかる。このとき変形の進行とともに殻間距離に変化をもたらされるような構造変化が球晶内部で起こっていなければならない。100°Cで延伸した場合、変形比の小さい間は P の値が変形の進行とともに大になっていくが、その後一定の値をとっている。したがって高温で延伸すると、球晶はある変形比以上では殻間距離を維持したままの多重殻型の変形様式に近い変形様式にしていることになる。

比較のため、2次元球晶についての P の値もFig.9に示してある。 P の値は小さいうへ、変形比と変形温度によらず一定であることがわかる。

3・4 変形機構

3・3で述べた変形様式に対応する変形機構を検討する必要がある。球晶の延伸軸に平行な断面の1/4をFig.10に示す。延伸方向に平行な部分と垂直な部分が、それぞれ c 軸が紙面に平行な部分と垂直な部分に分けられている。(I),(II),(III),(IV)の各部分が1軸延伸によって c 軸配向するのに必要な結晶軸の回転と、それに対応する変形機構はKeller²⁾らによって示されているが、それらの中で3・3で述べたような変形様式にしたがうものだけが起ころうはずである。

ところで、ポリエチレン3次元球晶フィルムの20°C延伸における配向係数は、延伸率36%で $f_c=0.28$, $f_a=-0.22$, $f_b=-0.06$, 108%で $f_c=0.56$, $f_a=-0.35$, $f_b=-0.21$, 100°C延伸の場合延伸率33%で $f_c=0.28$, $f_a=-0.02$, $f_b=-0.08$, 105%で $f_c=0.59$, $f_a=-0.40$, $f_b=-0.19$ であり、20°C延伸、100°C延伸の配向係数における差はなかった。以上について以下に述べる。

3・4・1 2次元球晶

2次元球晶は延伸により、変形初期その殻間距離を少し変えるが、そのあとは殻間距離をほとんど変えないで

多重殻型の変形様式にしたがって変形する。(I),(II)の領域では c 軸配向に移行するのに考えられる変形機構のうち、ラメラのクラッキングを伴う a 軸まわりの c 軸の回転や、局所的ネッキングを伴う折りたたみのとけはぐしは殻間隔の拡大に寄与すると考えられ、多重殻型の変形様式にしたがう変形機構としては受け入れにくい。したがってラメラ内における分子鎖の傾斜を伴う(010)[001]スリップ、ラメラ間のすべりを伴う(001)[010]スリップなどを主な変形機構と考えるべきであろう。(III),(IV)においても分子鎖のとけはぐしは上と同じ理由で考えにくく、たとえば(IV)におけるラメラの b 軸まわりの回転や、ラメラ内の分子鎖の傾斜を伴う(100)[001]スリップなどが変形機構として受け入れられよう。

3・4・2 3次元球晶

前述のように3次元球晶の変形様式の特徴は、変形初期においては多重殻型の変形様式にしたがうが変形の進行とともに相似型の変形様式との中間的変形様式に移行することと、低温で延伸すると相似型の変形様式に近くなることに要約される。

変形初期では3・4・1で述べたような変形が起こっているため、多重殻型の変形様式にしていると考えられる。そのあと相似型の変形様式にしたがうということは、殻間隔が(I),(II)では広がり、(III),(IV)では狭くなってくることを意味している。この場合、3・4・1で

Fig. 11. Schematic representation of deformation mechanism to change thickness of an elemental shell. (Draw direction vertical)

述べた機構に加うるに、ラメラのクラッキングや分子鎖のとけほぐしが起こってくると考えられる。(I), (II)における殻間隔の拡大は主に分子鎖の局所的なとけほぐしに帰せられよう。(III), (IV)では殻間隔の狭くなる必要があるが、これは延伸によるラメラの崩壊(クラッキング, とけほぐしなど)に、延伸方向と垂直方向において生ずる圧縮力が伴って起こるものと考えられる。非常に単純に以上に述べた変形機構を模式化して書けばFig. 11 のようになる。

低温においては局所的な応力集中が起こりやすいと考えられ、いままで述べてきたような局所的なネッキングが起こりやすいと考えられ、より相似型変形に近い変形様式をとるようになると思われ。

球晶変形をモデル的に扱う場合、以上のようにそれぞれの殻で変形率が異なることと、延伸温度と変形率とに依存する変形様式(パラメータの温度依存性と延伸率依存性)のことを考慮する必要がある。

3.5 圧縮変形による球晶の変形様式

3次元球晶からなるポリエチレンフィルムをホットプレスを用いて、20°Cと100°Cで圧縮変形させた場合について同様のことを検討した。圧縮面に垂直な切片に見られる変形された球晶の長軸と短軸の比の実測値によく合致する曲線を与える P の値を求めた。Fig. 12は P の値を変形比に対してプロットしたものである。延伸変形の場合と同じように低温で圧縮した場合、変形の進行とともに相似型の変形様式に移行するが、高温では多重殻型に近い変形様式にしたがって変形することは明らかである。低温で局所的な応力集中の起こりやすいことは延伸の場合と同じであり、ラメラのクラッキング、ラメラ内のリボン間すべりなどが殻間距離の拡大に寄与していると考えられる。

4. 結 論

2次元球晶および3次元球晶からなるポリエチレンフィルムの変形過程を検討して次のような結論を得た。

(i) 3次元球晶の球晶変形率は試料外形の変形率より小さい。これは球晶間のずれによるものであり、低温で延伸した場合のほうがその傾向は大きい。

(ii) 球晶の変形様式については2次元球晶の場合、ほぼ多重殻型の変形様式にしたがって変形する。3次元球晶の場合、変形初期においては多重殻型の変形様式に近い変形をするが、変形の進行とともに相似型の変形様式との中間の変形様式に移行する。低温で延伸した場合のほうが相似型の変形様式に近い。低温では局所的なネッキングなどが起こりやすいためと考えられる。2次元球晶、3次元球晶ともに球晶内部ほど変形率は大きい。

Fig. 12. Relations between the parameter and the deformation ratio of periphery of spherulite.

(iii) 多重殻型の変形様式にしたがっている間は、ラメラ内における分子鎖の傾き、またはラメラの軸まわりの回転が主な変形機構として受け入れられる。変形の進行につれて相似型の変形様式に移行することは、ラメラのクラッキングや分子鎖のとけほぐしが盛んになることに対応している。変形様式は延伸温度、延伸率、球晶の状態によって複雑に変化する。

(iv) 圧縮による3次元球晶の変形挙動も前述した延伸変形の場合に類似している。すなわち変形の進行とともに多重殻型から相似型への移行が起こり、その傾向は低温で変形した場合ほど著しい。

付記 この研究は昭和45年10月繊維学会秋季研究発表会(上田)において発表した。

文 献

- 1) Z. W. Wilchinsky; *Polymer*, 5, 271 (1964)
- 2) I. L. Hay, A. Keller; *Kolloid-Z. Z. für poly.*, 204, 43 (1965)
- 3) T. Oda, S. Nomura, H. Kawai; *J. Polymer Sci.*, A 3, 1993 (1965)
- 4) K. Kobayashi, T. Nagasawa; *J. Polymer Sci.*, C 15, 163 (1966)
- 5) 木下茂武, 馬越淳; 繊維誌, 23, 189 (1967)
- 6) 高原弘和, 河合弘迪, 山田哲三; 繊維誌, 23, 102 (1967); 24, 219 (1968)
- 7) R. Crystal, D. Hansen; *J. Polymer Sci.*, 6, A2, 981 (1968)
- 8) 小田隆, 坂口亘弘, 河合弘迪; 高化, 25, 588 (1968)
- 9) 小田隆, 茂木正彦, 森谷雅彦, 河合弘迪; 高化, 25, 636 (1968)
- 10) 小林恵之助; 高分子の物性(化学同人), 207 (1964)