総説

高分子単結晶の塑性変形機構

宮 坂 啓 象

序 論

高分子の塑性変形が重要な問題として注目されるようになった発端は、合成繊維の製造工程中、欠くことのできない延伸操作と結びついていることはよく知られた事実である。しかし、高分子の塑性変形という枠の中で、結晶の塑性変形が注目されたのは比較的最近のことである。これは、結晶性高分子が非晶と結晶の混在した二相構造をとり、前者は後者に比して柔らかいために高分子固体の変形は、前者が主体的役割を果たすと考えられていたという事情による。例えばKratkyの配向のモデル機構を考えても、そこには結晶の塑性変形を考慮したと思われるふしは見当らない。しかし、結晶化速度の大きい高分子種の未延伸物（ここではすでに球晶などの存在が認められ結晶化はある程度進行してしまっている。）は数倍程度の低い延伸率で、充分高度の繊維配向に変化することが経験的に知られてくると、結晶自身の何らかの変形を考慮しないと現象の説明が難しくなってきた。さらにPEのインフレーション膜にみられるように、固体の塑性変形の難易が、延伸前の試料における結晶軸の配向の方向と密接な関係があることなどの発見は¹⁾高分子固体の塑性変形においては、非晶よりもむしろ結晶の方が、重要な役割を果たしているのではないかということをも明確に示すものとなった。またさらに、球晶の変形を配向という視点で捉えたStein、河合(弘)ら²⁾の一連の研究の中では、球晶の変形が、単に結晶の回転（配向のための）のみでは多くの場合に説明が不可能であり、結晶自体の塑性変形の機構の導入の必要性を、また別の面でも示したものであった。

このようにして現在では結晶性高分子固体の大変形は、結晶の塑性変形と切り離しては考えられないという認識は、常識になっている。以下に述べる単結晶の集積物の

変形はこのような点を背景にして登場したものである。すなわち、結晶の塑性変形が重要な役割を果たすのであれば、可能な限り単純な系に戻って、それを検討することが必要であって、この思考方法は1つの科学の定形となっているものである。ここで、触れておかなければならない点は、結晶の変形を議論するならば、もっとも単純な系として、希薄溶液から生成する単結晶を単独にとり出して調べるべきであろうという考え方が当然の帰結として生まれるということである。事実この方法はPEについて木方、Peterlin、Geilら³⁾によって単結晶をある種の支持膜上に乗せた状態で、変形を加えるという方法で具体化されて、非常に興味ある知見を与えた。ナイロン6⁴⁾、PP⁵⁾などについてもこの種の研究がなされている。ここに報告される主としてわれわれの研究室の仕事は、これらの単結晶を集積した単結晶の集合体の変形に関するものである。これは単結晶単体の場合に比較して、一段と系の複雑さは増すが、変形時の微結晶への力の作用のしかたが、単結晶単体の場合と比較して本質的に異なり、一般のバルク試料の場合とかなり類似的になるという意味で、バルク試料内における結晶の変形を考える場合の、極めて重要な情報を与えるものとみてよいであろう。

1. 単結晶集積物（マット）の構造的 特徴と与える変形作用

1.a 構造的な特徴

PEの希薄溶液から生成した単結晶を、フィルターで溶液を濾過させ集積し、さらに溶媒を除いたのちプレス機で圧力をかけると、比較的透明なフィルムが形成される。これが単結晶マットである。X線回折によって、このマットの構造を調べると次のような特徴をもつことがわかる。（第1図）

(イ) 結晶の分子鎖は、マットの厚さの方向に平行に配向するが、a, b軸はマットの面内でランダムに配向している。すなわち結晶軸の配向様式は、マットの厚さ方向を繊維軸とする1軸配向である。

*Mechanisms of Plastic Deformation in Polymer
Single Crystals*

KEIZO MIYASAKA

東京工業大学工学部 助教授(工博)

第1図 PE単結晶マットのX線回折写真
上下方向はマットの厚さの方向でX線は、
マット面に平行に入射されている。

(ロ) 結晶の分子鎖を横切る界面は、ほぼマット面に平行である。これは(イ)の知見と合わせると、結晶界面と分子鎖はほぼ垂直であることを意味する。

以上が基本的な特徴であるが、ある程度理想化されたものであり、実際にはかなり広い分布をもっていることが認められる。

1. b マットに与える変形の様式

上記のマットに次の二つの種類の変形作用を加える。

(イ) マット面に平行な伸張⁶⁾

(ロ) 二つのローラー間でのマットの圧延⁷⁾

このとき、(イ)については約90℃の温度をかける必要がある。これは、PEの結晶分散温度(α_c 分散60℃~80℃附近)以上でないと、伸張による大変形が不可能なためである。したがって、比較のためにここでは90℃でのロール圧延の場合のみに注目して行くことにする。(ロ)について特記すべきことは、試料のローラー圧延における巨視的な変形を観察すると、ローラー間の圧縮によって生じた厚さの減少は、そのまま長さ(ローラーの周速方向)の増大に変換され、幅の変化はほぼゼロになることである。したがって、ロール変形の程度は、試料に生じた伸びによって表現できる。これをここでは、ロール延伸率(λ)と呼ぶことにする。

2. 初期変形

外力的作用によって、マットを構成している結晶は変形するが、延伸、ロール圧延のいずれにおいても、変形の極限としては、分子鎖が試料の伸長の方向に完全に配向して繊維構造をとる。このとき、変形を初期と後期の二つに分けて考えた方が、現象の整理に便利である。ここでいう初期変形とは、最初から存在している結晶の、変形として扱うことのできる領域の変形を意味し、延伸の場合には、試料の伸びで20~30%程度の歪、ロール圧延では約5倍程度のロール延伸率の範囲である。

これに対して、後期変形とは何らかの不連続的な変化が生じ、最初から存在している結晶が新たな結晶として

再生してくるような領域に対応する。(厳密にはこの区別はつけ難いが)もちろんこれが完全に不連続か否かの判断は、現在学会でも定説がないが、ここではあくまでも形式的にこのように分けておくことにする。すなわち、具体的には、延伸の場合には、ネッキング変形が後期変形に対応するものであり、ロール圧延では、巨視的なネッキング現象は起きないが、X線回折などによって不連続な変化が認められる。

2. a 初期変形の特徴

初期変形域では、延伸、ロール圧延ともに共通に、次のような結晶軸の配向変化が観察される。(第2図参照)

第2図 PE単結晶マットの初期変形にみられる結晶軸の配向様式

延伸前には a, b 軸は延伸方向と幅(transverse)方向で作るマット面内にランダムに分布している。(イ)延伸の場合にはラメラの界面はマット面内に平行にとどまるが、(ロ)ロール圧延の場合には幅方向を軸として回転しマット面とある角度をもつようになる。

(イ) 最初マット面に垂直に配向していた分子鎖軸は、マット面に40°~50°の範囲で傾く。

(ロ) b 軸はマット面内にはとどまるが、伸びの方向に垂直に配向する。

一方、結晶界面の配向に関しては

(イ) 延伸の場合には、界面は常にマット面内に平行で配向に変化はない。

(ロ) ロール圧延では界面はマット面に平行であったものが、ある程度の角をもって傾いて配向する。

以上の結果、初期変形では、結晶内で(100)面に沿っての滑りを、内容とする分子鎖の tilt を起していることが結論される。すなわち、結晶界面は最初分子鎖と垂直であったものが、初期変形では数十度傾いてくる。しかもその傾き方は、ちょうどb軸のまわりに、分子鎖軸が回転するような方法で起ることを意味する。^(注)

2. b 初期変形の機構

(イ) b 軸の配向

さきに述べたように、最初マット面内でランダムに配向していた b 軸（その状態では a 軸も同じ）は、変形の初期ではマット面内には残るが、伸張と垂直の方向に配向する。ロール圧延の場合には、初期変形は延伸率 5 程度に及ぶが、この b 軸の配向はもっと小さい延伸率のところで起きていることが確認される。ここで、なぜこのような b 軸の配向が起るかを、木方らの単結晶単体の変形と対比して考察してみよう。木方らによれば、単結晶の変形挙動は、伸張方向と結晶軸の向きとの関係に依存する。したがって、単結晶単体と、マットにおいて同一の変形挙動が起るものとすれば、彼らによって分類された幾種類かの変形が同時に起きることが期待される。しかし、実際は上記のように、マットの場合には、初期変形によって生ずる結晶軸の配向変化はほぼ単一であり、最初の結晶の方位とは、ほとんど完全に無関係に、一定に揃ってしまう。これは、単一結晶で観察される変形と、その集合体におけるそれとは、著しく異なることを端的に示すものであり、これは序論において述べたバルク試料との対応を考える場合に、もっとも単純な系として、集積マットが考えられねばならないということと対応している。

一見、このように、支持膜上に置かれた単結晶単体の変形と、マットのそれとは似ても似つかないほど異った様相を呈するが、前者で見出されている変形の機構を導入することが、後者のそれを考えるときに、役立つこともすくなくない。

ここで、伸張の方向に対して、i) a 軸が平行、ii) b 軸が平行の二つの場合のみについて、単結晶単体とマットにおける変化を比較してみる。

第1表はこの二つの場合についての変化を示したものである。⁸⁾ まず a 軸の方向での伸張では、単結晶では {110} twin が起って、a 軸は最初方向から数十度分子鎖軸のまわりに回転するのに対して、（第3図参照）マットではこのような回転は起らずそのまま b 軸のまわりの回転 (tilt) を起すのみである。したがって両者の間に、何らの相関を見出すことはできない。これは、単結晶は支持膜上におかれ、支持膜の伸張により間接的に力が結晶の下側の界面に沿ってのみ作用しているという事情が、大きな原因であると考えられる。マットの場合には、単結晶が集積して一つの固体を形成しているために、構成する単結晶は、一般の固体と同様にボアソン力を含んだ

(注) ロール圧延の場合には、上記のように界面の回転も起きるが、その回転角よりも、分子鎖軸の配向変化の方が大きいので、結晶内でも分子の tilt が起きていることがわかる。

第3図 単結晶の a 軸の方向への伸張によって生ずる {110} twin⁸⁾
両矢印は伸張の方向

第1表 単結晶単体とマットの初期変形における変形挙動の比較

	単結晶 ⁸⁾	マット
a 軸に伸張方向が一致する場合	{110} twin	b 軸のまわりでの分子鎖の tilt
b 軸に伸張方向が一致する場合	単斜晶へ変換	b 軸と a 軸がほぼ入れ代って、新たな b 軸のまわりでの分子鎖の tilt.

ものとなり、比較的均一なずり応力が発生しており、これが分子の tilt を容易にしている。この (100) 面に沿っての滑りは、他の変形に比しもっとも低いエネルギーで起ることはよく知られた事実である。

次に b 軸方向の伸張についてみると、これもまた両者は著しく異なる変形挙動を示している。しかし、単結晶単体でみられる変形の機構を用いると、マットでみられる b 軸が、伸張方向からマットの面内で、90°回転するという結果がうまく説明できる。すなわち、木方によれば、b 軸にほぼ平行な方向への伸張では、単結晶は第4.1図のような単斜晶への相変化を示す。さらに、第4.2図に引用されたように b 軸と伸張方向とのなす角が、第4.1図よりももうすこし大きい場合にも、同様な相変化が起るが様式は第4.1図と異っている。（木方らの命名によれば、第4.1図はタイプ1、第4.2図はタイプ3の引張り様式である。）マット内で b 軸が伸張の方向と一致する配位をとる結晶がある場合に、もし、(010)滑りが(100)と同程度の容易さで起るならば、そのまま(010)滑りをともなう tilt が発生することが、これまでの結果から予測されるが、(010)滑りは(100)に比して起きにくい。したがって、おそらく単結晶単体の場合のように、第4図に類似の相変化が起ると思われる。一方、このようにして生ずる単斜晶は、著しく不安定である（熱的にも応力的にも）ために、再びもとの斜方晶に戻ろうとす

第4図 PE単結晶の伸張によって起る単斜晶への転移(1, 2)と二つの転移の結合(3)
3では、AがB(単斜晶)へ1の過程で相転移し、次いでBは2の逆の過程でC(斜方晶)に戻る。この結果、変形後、結晶軸(a, b)はほぼ90°回転する。これは結晶内における変化なので、結晶全体としての回転とは無関係である。

る。

このとき、第4.1図の過程をそのまま逆に戻れば、軸の配向変化は全く起らないが、第4.2図の型の逆の変換をたどるとすれば、b軸とa軸はほぼ完全に入れ代った状態で、斜方晶への逆変換が起る筈である。(第4.3図参照)このような機構が、実際に起っているという実験的な証明は得られないが、ここで注意しておきたい点は、マットの変形でみられる特徴的なb軸の配向変化の挙動は、決して結晶全体としての回転によるものではなく、相変化やtwinなど結晶内での変化が、段階的に起った結果として生ずることは間違いのない事実と認めてよいであろう。なお、さらに、ここでの延伸、ロール圧延いずれの場合にも、伸びの方向に垂直な面内での試料の変形は、極めて異方性が高く、幅の方向はほとんど収縮しないという事実は変形に際して、幅の方向に沿って、実際に潜在的にかなりの伸張力が加えられていることを意味するものであり、結果的には完全な1軸伸張変形ではなく、一定幅1軸伸張の様式になっていることも留意しておくべきことであろう。

(ロ) 分子鎖の tilt.

初期変形における第二の特徴は、b軸のまわりの回転、すなわち(100)滑りを伴う分子の tilt である。(第5図参照) この tilt は転位によって生ずるものと考えられる

第5図 (100)滑りを伴う結晶内分子の tilt.

上のX線写真右側は単結晶マットの延伸でネッキングを生ずる寸前(約20%伸張)のもの(入射X線は延伸方向に垂直でマット面に平行)で、分子の tilt が下の図のような様式で起っていることを示す。下の図の太線の面は(100)面に対応して、b, cはそれぞれb軸と分子鎖軸の方向を示す。ロール圧延の場合にもこの様式の tilt が起る。左側のX線写真は変形前のもの。

が、(h00)面内でのらせん転位が優勢であり、刃状転位の可能性は極めて小さいと考えてよいであろう^{8,10)}

(100)面の滑りは、らせん転位によって容易に起るであろうが、ここでいう tilt とは結晶内の全ての単位格子についてもなく、この種の滑りが起った状態を意味するので問題は複雑である。すなわち、この種の転位が結晶の一つの場所で、滑りを形成したのち次々と伝播するか、上記の転位源が均一に存在して、次々に転位が形成されるか二通りの可能性が考えられるが、そのいずれも、実際的には不可能に近いであろう。考えられることは、均一な転位の発生によるのではなく、結晶はらせん転位によってある程度のブロックを形成して滑り、同時に界面についての要請から回転を起すが、変形の進行とともに、そのブロックの中で転位が形成されブロックが細分化され、それがある程度進行したとき、結晶は新たに再編成されるのではないかと推定される。この再編成という言葉は、自己修復性とも言い代えるものであって、

第2表 線状ポリエチレン単結晶マットの
初期変形前後の長周期の比較⁶⁾

試料	長周期 Å	
(結晶化温度) °C	変形前	変形後
90° (a) (注)	141	135 (100)
85° (a)	134	125 (92)
70° (a)	116	111 (82)
60° (b)	107	105 (76)

(注) (a) はキシレン溶液

(b) はテトラクロロエチレン溶液から結晶化

ある意味では高分子特有の性質とみてもよいであろう。この意味をもっと具体的に理解するために、第2表が用意されている。この表は延伸の際の初期変形での結晶の厚さの変化を示したものであり、試料は結晶化条件を変えた四種が用いられている。約20%の伸張によって結晶の厚さ(小角×線長周期をそのまま厚さとおき代えても、この場合に本質的な誤を冒さない¹⁾)は短くなっていることがわかる。変形前に界面に垂直に立っていた分子鎖は、20%延伸後約45°傾いている。したがって、結晶を貫く分子鎖の長さが一定に保たれるものとすれば、最初の厚さに $\sin 45^\circ = 1/\sqrt{2}$ 倍した値が、変形後の厚さになる筈である。このようにして予測される値がカッコ内に示されているが、実測値と予測値との差は実験誤差を越えている。この事実は、結晶は変形の過程で結晶鎖を長くするような別の変化を起していることを示すものであり、このようなことをここで自己修復性と呼ぶのである。これは、上で述べたような機構で転位によるブロックを単位とする滑りが、次第に進行するにつれて、結晶が不安定化し、これを補うために事実上の厚化を起していると解釈すべきであり、高分子結晶の変形が、単に最初与えられた結晶の転位による変形のみを生ずるのではなく、付加的に別の現象(広義の熱処理)も伴っていることを端的に示すものと理解できる。上記の tilt の問題に戻れば、各単位格子毎の均一な tilt もまたこのような付加的な現象との協同の結果、はじめて達成されるものと考えねばならないであろう。

さらに tilt に関して注目しておくべきことは、初期変形での tilt の進行は大体 40°~50°の範囲(結晶界面と分子鎖軸とのなす角が)でとどまりこの値へは非常に早く到達し、以後飽和することである。それ以上の tilt の進行は、後期変形における不連続的な変化を伴わねばならない。

分子結晶内での tilt と直接関係はないが、ここで触れておくべきこととして、ロール圧延の場合には結晶界面の回転が起ることである。最初マット面内に平行であった界面が第6図に模式的に示されるように、マット面から傾斜してくる。(δ)これはX線小角散乱が、最初の二点

第6図 ロール圧延における初期変形の模式図

矢印はロール圧延の方向、点線はマット面(紙面に垂直)を表わす。

左側は圧延前の状態を指すが、分子鎖(c軸)が紙面上で上下の方向をとるだけでa, bはマット面内にランダムに配向している。

右の図では結晶の細分化、tiltと同時に結晶軸の配向が起る。b軸は紙面に垂直である。延伸の場合には上の図で $\delta=0$ となる。

像から四点像に変化してくることから帰結される。(小角散乱でこのような像を生ずることは、マットの厚さの方向に積み重なった単結晶(細分化された)が、すくなくとも数コが同時に一体となって回転していることを意味する。)分子鎖軸の回転が、この結晶の回転にのみよるものであれば、両者の回転角は一致するが、実際には前者が後者を大きく上回り、上記の tilt が帰結されるのである。(第6図の α が 90°より小さくなる)結晶のこのような回転には、結晶のブロック化が必然的に要求されるが、ロール圧延における応力成分の多様性が、この細分化と回転に有効に作用しているものと考えられる。

(c) 変化の均一性

これまで述べてきた単結晶マットの初期変形に含まれる素過程は、ある程度単純化され理想化されたものである。実際にはこの法則から外れるものもある。とくに、ローラー圧延の場合にその不均一性は著しい。例えば、ローラー圧延では、(010)滑りを伴う分子の tilt が(100)と全く同じ様式で一部起っているし、単斜晶への変換が除重後もある程度安定に残っている。

3. 後期変形

最初から存在する結晶の単純な塑性変形としては、捉えられない領域を意味するが、この変形の結果、分子鎖は伸張の方向にほとんど完全に配向する。上でも述べたように、変形初期においても、必ずしも単純な塑性変形のみではないが、この領域ではそれが著しくなる。この変形後期では、延伸とロール圧延ではかなり異った様相を呈するので別々に扱うことにする。しかしいずれの場合にもこの領域における変化は、分子鎖の配向に関する限りは、初期変形の単なる進行に過ぎないことは、最初に指摘しておく必要がある。

(イ) 延伸の場合

この場合の特徴は、顕著なネッキングであり、ネック部分での延伸率が数十倍に達し、分子が完全にときほぐされた(unfolding)¹⁾としたときに期待される延伸率にかなり近い値をとることである。^(注)

4種の結晶化条件の異なる単結晶より作成したマノトの、伸張前の長周期(結晶の厚さに近いとみてよい)と延伸率が第3表に示されている。この表の最後の列には

第3表 線状ポリエチレン単結晶マノトの長周期と延伸率(ネック部分での延伸率)

試料	変形前の長周期 A	延伸率	L/l (注)
結晶化温度 $^{\circ}\text{C}$			
90 (a)	141	35 ± 3	31.7
85 (a)	134	30 ± 3	30.1
70 (a)	116	23 ± 2	26.7
60 (b)	107	20 ± 2	23.9

(注) l は (110) に沿った分子鎖間の距離

長周期 L を (110) に沿っての隣接分子間距離 l で割った値が示されている。もし、仮りに (110) に沿って分子が折りたたまれているとして、その方向で unfolding が起るとすれば、この値は延伸率を与えることになる。両者の値が comparable であることは示唆的である。もちろん、このような unfolding が実際に起きているか否かを証明する何物もないのでこれ以上の議論は難しいが、延伸率についてのみ注目すれば、unfolding によるとしても、あまり大きなむじゅんは無いと言うことは可能であろう。また延伸物の物性も、unfolding した鎖がかなり多くの tie chain をもった状態で再結晶化したと考えるう理解されやすい。⁹⁾

(ロ) ロール圧延の場合

第7図はロール延伸率 λ に対して i) 結晶分子鎖の配向角 ϕ 、ii) 分子鎖を横切る界面の配向角 δ 、iii) 界面と分子鎖のなす角 (tilt 角) α_1 をそれぞれプロットしたものである。各々の定義は第6図に示されている。 ϕ の変化からみると $\lambda=7$ 以上では分子鎖はほとんどロール延伸の方向に配向していることがわかる。この分子鎖の 90° の回転は a) 結晶の回転と b) 結晶内での分子鎖の回転、換言すれば、結晶内 tilt の二つの効果の結合によって生じたものである。

前者は界面の配向角 δ で表現されるものである。これらのパラメーター α_1 、 δ はいずれも $\lambda=5\sim 7$ の範囲で不連続的に変化している。これがロール圧延における後期変形に対応する。この図から明らかにされることは、第1に $\lambda=5\sim 7$ の範囲での δ の変化が著しいことであ

(注) 一般にバルクの延伸でも、数十倍の延伸率を得ることは可能であるが、その場合にはネック部分での延伸率は小さく、高い延伸率は、ネックを過ぎてからの延伸に負うところが多い。

第7図 単結晶マノトの 90°C におけるロール圧延によって生ずる分子鎖の配向角 ϕ , tilt 角 α , 結晶界面の傾き角 δ の変化, λ はロール延伸率。 $\lambda=5\sim 7$ の範囲での急激な構造変化が、この場合の後期変形に対応する。常温のロール圧延では、この変化は λ の大きい方にずれ、しかも他の変形機構も共存するようになる。

第8図 後期変形によって生ずる構造

A. 延伸の場合 B. ロール圧延の場合

矢印は伸びの方向を表わすが、最初のマノト面はこの矢印を含む紙面に垂直な面である。A, B いずれの場合にも右側に示された結晶軸の配向様式をとる。b 軸は紙面に垂直である。

り、これは後期変形の主体的な機構が、結晶の回転であることを示唆するものと考えられる。第2は第1の結果とも関連するが、 λ の比較的狭い範囲で急激にこの変化が起ることで、延伸率の点からみて unfolding の機構は全く考えられないことである。このような推論を前提としたときに、ロール圧延における後期変形の機構は次の節に示されるような姿をとるであろうとわれわれは考えている。

上で述べたように後期変形では、界面の配向角 δ は急激に変化し結晶の回転が顕著に起ることがわかるが、同時に初期変形域で進行してきた結晶内での分子の tilt は逆にすこし回復する。これは、初期変形の項で触れた結晶のもつ自己修復性がここでも発現されているとみるべきである。後期変形によって生じた構造の模式を第8図に示す。

4. 融解・再結晶を伴わない後期変形機構

一般のバルク試料の延伸による繊維構造への変換が、既存の結晶の融解と再結晶化によるとする考え方は、Peterlin¹⁰⁾が延伸前のX線小角散乱の長周期が、延伸後に延伸の条件によって決まる一定値に落ちつくという、実験事実にもとづいて導いた極めて納得されやすい考え方である。さらに飯田¹⁵⁾、和田¹⁶⁾は、これにもとづいてネック部分における相平衡を想定し、定式化し一応実験事実がうまく整理されることを示している。

ところで、融解を考えるとときに morphology の立場でもっとも気になる点は、融解現象が介在するにせよ、その前後の関係があまりに強すぎることである。(第6図と第8図のBを比較) 具体的にみれば、上のロール圧延の場合に初期変形に対応する $\lambda=5$ 以下の範囲では明らかに既存の結晶は融解せずに変形を行なっている。また $\lambda=7$ 以上の範囲での tilt 角は、 $\lambda=5$ 以下のそれと非常に近い値をとっている。これは、既存の結晶が塑性変形により初期変形を完成したのち、融解・再結晶化し新しい構造が発現したとみることに抵抗を与える。この場合を含めて、Peterlin の結果を融解・再結晶の機構を導入することなく説明づけることは容易である。

変形の過程での非晶を基準とした、結晶の自由エネルギー Δf_c は次式で与えられる。

$$\Delta f_c = \Delta f_c^0 - \Delta f_s - \Delta f_D - \Delta f_e \quad (1)$$

ここで Δf_c^0 は理想結果、 Δf_s は界面、 Δf_D は欠陥部分、 Δf_e は弾性歪エネルギーにそれぞれ対応する。 Δf_s 、 Δf_D 、 Δf_e はいずれも正、 Δf_c^0 は変形中の非晶のエネルギー状態によって増加するが、 Δf_c は減少しているとみてよい。飯田、和田らの考え方は $\Delta f_c = 0$ を融解条件としてこれを平衡論的に扱うものである。さて、 Δf_c がゼロになる以前に結晶は何らの変化も起きないと考える理由はない。ここで、次のよく知られた実験事実を思い出してみよう。小角X線長周期を温度を変化して測定すると、PEやPOMのような分子間力の比較的弱い高分子種では、融点から数十度下の温度の範囲では長周期は温度の関数として可逆的に変化する^{14,16)} すなわち昇温時には増大し降温時には減少し、この温度範囲を越えた低温では熱膨張による微小な変化を示すのみで、ほぼ一定値にとどまる。この結果の解釈としては、結晶の厚さが充分高温では温度で一義的に定まる平衡論的な性質をもっていると考えることがもっとも自然である。充分高温というのは、融点に近いという意味である。さて、式(1)の Δf_c は変形中に低下しているのだから、当然その融点は低下する。この融点の低下はそれに付随する結晶の厚さが、可逆的に変り得る温度域も当然低下させる。その低

下した温度域にもし変形下の結晶のおかれている温度(真の延伸温度)が、入ることができれば、それに対応して結晶の厚さは増大するか減少することが期待される。もし既存の結晶の厚さがいま与えられた状態における厚さよりも厚ければ薄くなるし、逆の場合には厚くなる。このような厚さの変化が起ることは、同時に tilt 角の変化などを含む結晶の安定化の作業が起きることを意味する。

3の(ロ)でみたロール圧延の後期変形や一段のバルク試料のネッキング延伸では、このような機構にもとづくものが多く、この機構と結晶の回転とが、同時的に主体的役割を果たしているものとわれわれは考えている。

なお、飯田・和田らの融解の取り扱いが比較きれいな結果を与えている理由は、上記のように結晶の厚さや tilt の変化が、自由に行なえる温度域が、融点に近い比較的狭い温度域であるために、融点を指標にすることでも大きな誤りを冒さないことによると考えられる。

5. ま と め

以上 PE の単結晶マットの変形についてわれわれの行なってきた実験を主体にして解説を加えてきたが、最後にこれらについてのまとめとして、一、二の重要と思われる問題について述べることにする。

初期変形では延伸、ロール圧延ともに分子鎖に直交する結晶軸、すなわち、a, b 軸の配向の変化は、著しく特徴的に結晶自体の回転によるものではなく、結晶内での単斜晶への変換や、twin という素過程を介しての軸変換によるものであることを示した。これは PE の場合に限らず、おそらく他の高分子種の場合にも共通性をもつことが予想される。異なる結晶形をもちうるものは、ナイロン6、PP など多く知られており、twin もまた同様である。したがって、このような場合には、延伸の過程で分子鎖と直交する結晶軸は、不連続的に軸の配向を変えうる可能性をもっている。

この変化と並び初期変形で重要なものは結晶内の分子の tilt であり、これは事情の許す限りは、結晶のもっとも滑り易い面に沿っての滑りを伴う分子の tilt であり、水素結合を有するものでは、水素結合面がこれに当たることが容易に推定される。

後期変形においては、unfolding と考えてもよい場合もあるが、(イ)結晶の回転と(ロ)変形下での融点降下に伴って低下する結晶内分子鎖の運動の自由度が、平衡論的に保証される温度域を経過することによる結晶の厚さの調整などを主体とする変化の二つが、同時に主体的な役割を果たす場合が、一般的であると考えられる。その際、既存の結晶の融解・再結晶化を考えてもよいが、

morphology の立場では、無理な点が多いように思われる。

なお、塑性変形と直接関係が無いので触れなかったが、変形中の結晶の細分化は、以後の回転などに不可欠の要素となっているという意味で、重要な素過程とみられる。

最後に最近 Ohde ら¹⁷⁾の単結晶 マットの圧縮変形について触れておくことにする。単結晶 マットを二つの面で圧縮すると最終的に変形の方に分子鎖軸は配向する。これは、まず第1段階として、ラメラ間の滑りが起り、同時にラメラ内で分子鎖軸に沿っての $\langle 001 \rangle$ 滑りまたは分子の tilt の両方または一方が起る。次の段階は不均一な局所的な滑りが起り細分化されたラメラの破片の回転が生ずる。さらに、分子鎖軸に沿っての滑りについて詳細な議論を行なっている。基本的には、上で述べた単結晶の延伸や、ロール圧延の場合と非常に類似している。なお、いったんマットに低延伸を加え配向をもたせたものについての圧縮変形についての研究も¹⁸⁾同じような結果を与えている。

〔付記〕 単結晶 マットの延伸と、バルク試料のロール圧延についてはそれぞれ文献 18, 19, 20 を参照されたい。また、バルク試料を用いた PE の結晶の変形については瀬戸の文献 21 を参照されたい。

文 献

- 1) K. Kobayashi, *Polymer Single Crystals* (P. H. Geil 著) Wiley, New York, 1963, p. 473 に引用
- 2) この方面の研究でもっとも新しい報告として次のものを挙げておく。詳しくはこの文献の末尾の引用文献を参照されたい。
日比貞雄, 前田松夫, 小田隆, 山田和夫, 野村春治, 河合弘迪, *繊維学誌*, **28**, 204 (1972)
- 3) H. Kiho, A. Peterlin, P. H. Geil, *J. Appl. Phys.*, **35**, 1599 (1964), *J. Polymer Sci., B* **3**, 157, 257, 263 (1965).
A. Peterlin, P. Ingram, H. Kiho, *Makromol. Chem.*, **86**, 294 (1965)
- 4) 坂奥喜一郎, 第5回関西繊維セミナー, 結晶性高分子の塑性加工に関する討論会(繊維学会)予稿集
- 5) P. Cerra, D. R. Morrow, J. A. Sauer, *J. Macromol. Sci., (Phys.) B*, **3**, 33 (1969)
- 6) K. Ishikawa, K. Miyasaka, M. Maeda, *J. Polymer Sci., A-2*, **7**, 2029 (1969)
マット延伸物の構造物性関係では, M. Maeda, K. Miyasaka, K. Ishikawa, *J. Polymer Sci., A-2*, **8**, 355 (1970), **8**, 1865 (1970)
- 7) 山田三男, 宮坂啓象, 石川欣造, 第20回高分子討論会予稿集 第一冊, p. 835 (1971)
- 8) 単結晶については文献3の第1番目の文献
- 9) H. D. Keith, E. Passaglia, *J. Res. NBS* **68A**, 513 (1964)
- 10) 木方洋, 文献4
- 11) R. Corneliusen, A. Peterlin, *Makromol. Chem.*, **105**, 193 (1967)
- 12) 飯田昌造, 第19回高分子討論会予稿集 p. 885 (1971), 文献4
- 13) 中山晃, 和田八三久, 第19回高分子年次大会 (1970)
- 14) K. O'deary, P. H. Geil, *J. Macromol. Sci., (Phys)* **B1**, 147 (1967)
- 15) Y. Aoki, A. Nobuta, A. Chiba, M. Kaneko, *Polymer Journal*, **2**, 502 (1971)
- 16) 前田, 宮坂, 石川, 高分子化学, **26**, 241 (1969)
- 17) Y. Ohde, H. Miyaji, K. Asai, *J. Appl. Phys.*, **10**, 171 (1971)
- 18) 山田三男, 宮坂啓象, 石川欣造, 第19回高分子討論会 (1970)
- 19) (単結晶), W. O. Staffon, *J. Appl. Phys.*, **38**, 4149 (1967), P. J. Holdsworth and A. Keller *J. Polymer Sci., A-2*, **6**, 702 (1968)
- 20) (ロール圧延), F. C. Frank, A. Kreller, A. O'Connor, *Phil. Mag.*, **3**, 64 (1958), B. Maxwell, P. H. Rothchild, *J. Appl. Polymer Sci.*, **16**, 811 (1961), I. L. Hay, A. Keller, *J. Mat. Sci.*, **1**, 41 (1966), I. L. Hay, A. Keller, *J. Mat. Sci.*, **2**, 538 (1967), J. J. Point, G. A. Homes, D. Gezovich, A. Keller, *Kolloid-Z. und Z. Polymere*, **242**, 1151 (1970), D. M. Gezovich, P. H. Geil, *J. Mat. Sci.*, **6**, 509 (1971), *ibid.*, **6**, 531 (1971)
- 21) T. Seto et al, *J. J. Appl. Phys.*, **7**, 31 (1968), **8**, 166 (1969), 田島, *J. J. Appl. Phys.*, 1973年1月号予定

(昭和47年8月29日受理)