微結晶の分子配向

瀬戸 恒夫*

1. はじめに

結晶を主体とする組織について観測される現象を説明するためには、結晶自体の性質を確認することが先決問題となる。そのためいろいろな方法が考えられるが、中でも単結晶について観測することが有利であることは当然であろう。この意味では、木方氏、Peterlin, Geil¹⁾がポリマー単結晶の変形について行なった一連の観察は貴重なものである。しかしまた結晶化度の高い場合でも結晶の性質のみから、問題の系全体のふるまいを推定できるとは限らない。一般には非晶質をも含めたモルホロジーが重要な役割を演じるであろう。問題を変形に伴う配向の変化というような一見素朴なことがらに限っても、結晶自体の特性はもちろん試料内での結晶の外形・局部的配向・非晶質の分子配向と分布、結晶と非晶質の連結の状況などを適確にはあくしているものでなければ、全面的に説得力のある説明はなしえないであろう。このような見地から構造について最も良く研究されている配向ポリエチレンについて結晶の配向が非晶部の配向、その他のモルホロジーとどのような関係にあるかを中心として、その構造がなりたつ過程について定性的ではあるが立った考察を試みる。

2. 延伸構造

延伸・熱処理を経た結晶性ポリマーはたいていX線小角散乱において子午線近傍に層線状の極大をもつか、または子午線の両側に分離した四つの極大をもつ。この解釈は最近まで延伸構造に関する最大の問題であった。しかし現在ポリエチレンについて Hosemann の与えた解釈が一般に受け入れられているようである²⁾。彼に従えば熱処理された延伸構造は一口に言えば不完全な(パラクリスタルとしての)ラメラ構造である。非晶層を貫通する分子もあれば折りたたまれる分子もあるが層の境界は主に折りたたみによって形成される。ただ延伸の上にロールを加えるとロール面に平行なX線による小角散乱の極大がはっきりと分離して四点となる事実に関して彼

第1図 ポリエチレン板状延伸試料の結晶の配向

第2図 ポリエチレンの板状延伸試料のラメラの向き

の説明には弱点があるように思われる。ロールの効果は多くのポリマーについて見られる一般的なものであり延伸構造のなりたちを知る上に重要と思われるので、特にこれを取り上げたい。延伸により配向した試料において熱処理後配向に乱れが生ずるのは一般的傾向であるが、高密度ポリエチレンでは自由収縮を許しても熱処理温度があまり融点に近くない限り収縮は15%程度にとどまり配向の乱れも比較的少ない。しかし熱処理前にロールを加えておくと収縮量はあまり変わらないにもかかわらず結晶の配向には大きな変化が現われる。すなわちc軸の向きは、ロール面に対して平行とならず二つの配向成分に別かれる(第1図)。分離の角度は条件によって異なるが激しいときには約15°に及ぶ。ロールの代りに延伸前の形を板状にしても同じ効果があり、この場

* Tsuneo Seto 東京都立大学助教授・理博
Orientation of Crystallites and Molecular
Chains

第3図 第1図の配向と第2図のラメラ構造の組合せ

合の方が各配向成分についての乱れが少ない³⁾。小角散乱では板面に平行な入射に対して4点像を与えることはもちろんである。小角4点像は試料がそれぞれラメラ構造を持つ二つの成分から成るものとして無難に説明される(第2図)ので、ラメラの配向と結晶の配向をどう対応させるかが決まれば結晶部分の形態の大体が定まることになる。対応として第3図に示した(a), (b)およびその混合が考えられるが、ラメラ形成の過程を次のように考えると(a)の対応が実現している可能性が強く、(b)の対応に対しては合理的な説明を与えうる望みはほとんどないように思われる。

(A) 固体の変形にあってはその組織と結晶の塑性のいかにによって局所的な変化は多様であるが、1個の分子全体としての形に注目するとき、これが試料の外形と同じしかたで変化するものとすれば、板状試料の延伸では分子は延伸軸の方向に著しく引き伸ばされると同時に厚さの方向に著しく収縮し、粗い見かたでは板面に平行となるであろう。ロールを加えても同様である。

(B) 熱処理による分子鎖の移動はfoldingのような過程を含むとしても、分子全体のスケールで見ればなお局所的である。温度があまり融点に近いときは事情が異なる。これは熱処理も再融解のときの収縮は熱処理前後であまり変わらないことから肯定できよう。

(C) 熱処理初期における結晶の完全化は主に周囲と平行でない分子を平行にするか、または結晶部分から追い出すことによって達成されるとする。このとき平行でない部分が移動する方向は必然的に結晶のc軸方向である。このことは結晶領域が延伸軸に平行には発達しにくく、横または斜の方向には無制限に広がりをうけることを意味する。

結局完全化した結晶は延伸軸と交わるラメラを形成し、結晶しにくいセグメントがラメラ間に集まることになるがこのラメラ間の分子鎖は多少とも板面に平行に配向しているはずである。試料を一軸的に圧縮したままの状態では線回折を行なうと非晶性の散乱が板面に垂直な

第4図 非晶質分子鎖の型

方向に特に著しい、すなわち結晶部が塑性的に変形して厚さが減少すると非晶質部の分子が板面に平行に走る傾向は強くなる。この配向がラメラの傾きを決定し、同時に結晶の配向軸を傾ける原因となる。

結晶から追い出されたセグメントは分子の端にあたる場合を除いて第4図の(a), または(b)のいずれかの型である(折りたたみ分子の折りたたみ部分は(b)に属する)。(a)の運動は全く局所的なものであるが(b)の場合は二つの枝を伴って運動するのであるから(a)の移動の方が速やかであろう。

延伸軸上にこの分子を投影するとひずみ曲部分の密度が直線部分より大きくなるから、このようなセグメントが集まって延伸軸に直角に非晶質層を形成したとすれば非晶質の密度は結晶を上回ることになり不自然である。

(b)の型でも長いセグメントはほとんど同じ効果を持つ。ただ(b)型の短いセグメント、すなわち折りたたみ分子といわれるもののみはこの効果を緩和することができる⁴⁾。しかし最初十分延伸されていて折りたたみ分子の数が少なければ体積的な困難は層を傾斜させることによって除かれる。試料が軸の回りに等方的であれば、この傾斜の方向は定まらない。しかし板状試料では非晶質鎖は板面内に配向している。もし折りたたみ分子の不足から非晶質鎖に過密なパッキングがしいられたとすると分子鎖間には斥力が働くがそれは平均して分子鎖に垂直であると考えられるので、結局非晶質鎖は配向面に直角に膨張しようとするであろう。しかし配向面内に広がろうとする傾向は弱く、かえって収縮しようとする傾向があっても良い。したがって層の傾きは結果として非晶質がその分子配向の面に対して垂直に膨張するような向きに生じるはずである。第3図(a)では正にその通りになっている。もちろんラメラの傾きは非晶質層の両側の結晶のずれによってはじめて効果を持ちうるわけであるが、試料内に大きな割れ目をつくってはならないためには非晶鎖の配向面が傾けば同時に結晶c軸もまた傾くことになる。

3. 配向融液の結晶化

メルトスピニング・あるいは単に溶融引伸しの方法で

作製したポリエチレンフィラメントにおける結晶の配向は一般に一軸的で、 $[hol]$ で表わされる a - c 面内のある一軸がフィラメントの軸に一致する。 l/h の値は連続的に変化し、定性的には引伸しの程度が進むにつれて $l/h = \infty$ すなわち c 軸配向に近づく。X線広角散乱から得られる今一つの著しい事実として非晶分子鎖の配向現象がある。

ポリエチレンでは幸い、非晶質ハローの極大が結晶性（斜方相の場合）の散乱の内側にあってはっきり見分けがつくので分子配向について一応の結論が出せる。一般に非晶性の散乱は子午線上で最も強く赤道上で弱いことから、直鎖状のポリエチレンでは非晶質分子はフィラメント軸に垂直な面内に配向するといえる。一方小角散乱によればフィラメントに垂直なラメラ状の構造が存在することは確かである。引伸しの程度が極端に強いときラメラ構造ははっきりせず弱いときはラメラの向きに分布が現われる。以上の結果はほとんどそのままフィルムの場合にも通用する。ただ一軸配向の上に多少とも選択配向（二重配向）の b 軸がフィルム面に平行となる選択性があらわれる点が異なる⁵⁾。

さて結晶 c 軸の傾きについて次のように考えて見よう。球晶が主に折りたたみ分子から成るということは事実と認めても良いであろう。球晶が成長する場合、成長面に多数のポリマーセグメントが接触しているが結局それらは排除されて一つの分子の折りたたみが行なわれる。しかし分子に張力がかかっておれば折りたたみは相対的に不利となるであろう。引伸しを受けた融液の結晶化では分子にかかる張力とともに折りたたみのひん度は減少し、液体中に突き出る分子の数が増加するであろう。分子は幾力所かにおいて結晶化しその間の部分は結晶化の場所を両端として固定されたまま、結晶外に残される⁶⁾。この分子は二次的な結晶成長のために自由分子鎖に比して引伸ばされた状態に落ち着くと考えられる⁷⁾。

X線観察はこのような分子がどちらかといえばラメラに平行に横たわっていることを示すものである。熱処理すると c 軸をほとんど赤道面内にもつ配向成分が現われることがある。

先に述べた延伸熱処理によるラメラ形成の場合と同じく境界に対する結晶鎖の傾きにはある制度があるはずである。今度の場合非晶鎖はむしろラメラ面に平行に走る傾向をもっており、また結晶 b 軸は赤道面つまりラメラ面内にある。したがって延伸構造で用いた論法を踏襲しようとする、結晶化にあたって非晶鎖は b 軸方向に配向するようにつくられて行くと仮定しなければならない。現在のところこの仮定の妥当性のチェックを可能にするような知見は得られていない。次に述べるラメラの向きに関する疑問とともにその解明には核から成長の過

第5図 配向融液からの結晶化によるラメラ構造

程を調べるのが大切であると思われる。現在メルスピニングを定常的に行なうことによって結晶化の過程を詳細に追跡する試みが片山氏⁸⁾によって行なわれているので成果を期待したい。

今まではラメラ結晶がフィラメント軸に垂直に発達するものとしておいたが次にこの事実に関連した議論をしよう。観測事実からラメラの向きおよび厚さはいたる所一様であるとして差支ないが、結晶方位は一軸配向であるから、部分的に二重配向である可能性が強い。一般にしばしば観察されているように核生成・成長の過程を経過して形成された組織であるならば、共通の核から発達した多数のラメラがブロックとなって含まれているであろう。直接的手段でこのブロックを見つけ出しその方位を確かめることが困難であるので次のような構造モデル(1)、(2)を設定してみる(第5図)、実際のフィラメントはこのようなブロックの集合とする⁹⁾。

(1)は solution grown の結晶にみるようなラセン成長によって発達したラメラ群に対応するもので全体はほとんど同一の方位をもっており、きわめて常識的かつ、もっともらしいものである。

(2)は分子鎖を逆に傾けたものとの組合せであるが、どうしてこのようなものが出現するかには議論の余地がありやや技巧的に過ぎるような感じがする。(1)は非対称であるので、単独に融液の中にあっては張力を受けたときトルクが働き回転するであろう。ラメラ面が分子の傾きに無関係に常にフィラメントに垂直であるためには対を形成している必要がある。また引伸された分子が数層にわたって共有されるとき、この分子全体としての伸びの方向が結晶 c 軸とほぼ平行にまで傾くか（実際はどんなに結晶方位が傾いたものでも再融解のとき著しい収縮を示すから分子の伸び方向は結晶化によって変わらないと考えられる）。そう でなければきわめて不自然な形をとることになる。これに対して対称的な要素を具えた(2)の構造にはこのような難点がない。さらに結晶化したフィラメントをその軸の方向に数 10% 延伸すると結晶の配向は全く変わってしまうけれども、ラメラの向きは変化しないことも対称的な(2)の構造に有利である。たとえば、最初 c 軸の傾き 45° の試料では約 30% の延伸でおよそ c 軸配向とみなせる程度の配向を示すように

なる。この変化に伴うラメラ面積の変化はそれだけで試料の伸びを説明するに十分であった。結晶軸の回転の原因はすべり（多分(100)面の）よると考えられるが、(1)の構造におけるように結晶方位が一樣であれば、すべりに伴ってラメラ面も回転するはずである。しかし(2)の構造では二つの配向成分が互にその効果を消し合っているのでラメラは実際には回転しない。

しかしもっと強く引伸したとき a 軸はフィラメント軸に完全に垂直になるが、 b 軸は逆に傾きを示すようになる（小角散乱の極大も子午線の両側に分離し始める）。この変化は(1)、(2)いずれの構造を採用しても単純なすべりのみでは説明し切れない。ポリエチレン結晶の変形様式として知られているもの¹⁰⁾の中で(110)または(310)の双晶変形が関係している可能性がある。

非晶質層を通して結晶に加えられた応力は、外力に平行な単純な張力の他に、非晶質の体積膨張に起因し外力とは直角の方向に結晶を圧縮する応力が生じる。この効果はポリエチレン配向試料の見かけのポアソン比を異常に大きくする可能性があり、宮坂氏らにより実例が報告されている¹¹⁾。先にラメラに対する結晶 c 軸の傾きを説明するために仮定した非晶質の b 軸配向が事実であるとすれば試料の軸方向に加えた強い張力は結晶 b 軸方向に圧力を加えることになり、まず双晶変形によって結晶は c 軸のまわりに約 60° も回転してしまう。すべりがあればほとんど a 、 b 軸はその向きを交換することになるであろう。そのときは a 軸は完全に赤道に b 軸はやや傾くことになるが定量的に議論する段階ではない。未知の因子が多くて確定的な結論には至らないが大勢として(2)の構造が有利である。

以上高密度ポリエチレンについて延伸・熱処理および熔融延伸結晶化の二つの手段でつくられる配向状態について述べたが、前者では結晶ラメラが延伸軸に対して大きく傾き結晶 c 軸の傾きはわずかであるに対し、後者ではラメラは試料軸に対しほとんど垂直であるが結晶 c 軸が大きく傾き、しかもその傾きは引伸しの程度に大きく依存する。固体の変形においては微結晶内でのすべりのような局部的なすべりはあっても分子間の全面的なすべりがないので、固体での延伸を融液での変形に対応させてみれば極端な延伸に相当するであろう。

分子配向状態におけるラメラ形成として両者に共通の点が多く、上に述べた相違は結局分子鎖の引伸しの程度、しかもX線や複屈折では測りにくい、いわば長距離の配向に関係すると思われる。この間の事情は他のポリマーについての観察と比較することにより一層明りようになるであろう。

4. 配向状態の比較

ポリオキシメチレン・アイソタクチック、ポリプロピ

第6図 アイソタクチックポリプロピレンのラメラ構造とその間につくられていると想像される微結晶

レン・ナイロンなどのポリマーは延伸熱処理(自由収縮)により小角4点像を与えるようになるが、温度が高すぎると激しく収縮し、配向が大きく変化するとともに小角散乱の極大が子午線に近づいて2点状になることがある。物質ごとに多少事情は異なるが、この収縮後の配向状態は、配向融液から結晶化する場合と非常によく似たものである。

ポリプロピレン(アイソタクチック)では延伸後 130°C 程度までの熱処理ではあまり収縮は激しくなく、4点図形が認められるがこれより高い温度で処理すると極大は子午線に近づく。このときもとの c 軸配向の成分の他に大きく傾いた c 軸をもつ成分が現われる。この成分は b 軸が赤道内に固定され、 a 、 c 軸はそのまわりに分布する環状繊維構造に近いものであると考えられる。このような状態は熔融配向法の場合と大差ない。ロールによって強く二重配向させた試料の高温熱処理において新しく発生する配向成分は(010)が板面に平行になっていて、しかも(*oko*)反射以外の回折線はかなりの線幅を示す¹²⁾。これらの事実から高温処理では折りたたみが起きやすいので c 軸をあまり傾けずにラメラが形成されたと考えられ、またラメラ形成によらなかった分子鎖は板面に平行な分子配向をとっているはずである。これらの分子は勾束が大きいので、大きな結晶を形成することができず局所的な結晶をつくっており c 軸の傾きは一定しないが(010)面をねじれ境界として試料の厚さの方向に互いにうまく接合しているとみなされる。これほど顕著ではないが配向結晶化したポリエチレンの熱処理でラメラ間での結晶化と思われる現象のあることは先に述べた通りである。ナイロンでは高温処理による収縮に伴って結晶 c 軸が大きく傾くが、これはちょうどポリエチレンの配向結晶化に対応しているように見える。

過冷却しやすいポリエチレンテレフタレートの場合、過冷却状態(非晶質状態)で延伸でき、融液の状態での

延伸よりはずっと高度の分子配向にまで持ち込むことが可能であるので、非常に広い範囲にわたって配向結晶化の結果を見ることができる。奥山氏¹³⁾によりフィルムについて行なわれた延伸・固定熱処理の結果ではたとえば延伸温度 80°C 結晶化温度 230°C の場合、結晶 *c* 軸の延伸方向に対する傾き角は延伸比の増加とともに減少して 90% では 39°, 100% 以上の伸びに対してはほとんど *c* 軸配向を与える。一方小角散乱（フィルム面に平行な入射）では、60% 延伸では子午線付近にアーク状の、90% 延伸では子午線上に 2 点状の干渉を示し、これ以上の延伸に対しては極大は次第に層線上に広がってはつきりと 4 点像になる。さらに子後線から極大までの距離は延伸比とともに増加してゆく。この結果は、延伸比の低いときは先述のポリエチレンフィラメントまたはフィルムと全く平行の関係にあり、また 150% 以上の延伸は、ポリエチレンの冷延伸熱処理に対応している。引伸しの軸に対して分子があまり大きく傾くことなくラメラ面の方が傾くのは、分子が強く引伸された場合に共通の現象であるらしい。ポリエチレンテレフタレートで延伸比とともに小角 4 点が子午線から遠ざかるのは分子の伸びに従って折りたたみの割合が小さくなり非晶質部を貫いて隣接ラメラに入り込むものが多くなって行くことに対応しているであろう。

5. お わ り に

配向した状態の典型的なものの二つを取り上げたがそのうち強い分子配向のもとでの結晶化または完全な結晶への移行は最もわかりやすい問題であって、分子の移動度を考えるにしても、分子は互いに切り合うことがないという理由によって、かなり簡単化される。そうして説明不足ではあるがある程度の結論が導けたと思う。しかし第 2 の比較的低い分子配向の場合になると、自由度が大きくなると同時に高分子の個性に関する問題が入ってきて複雑さを増す。現在のところ末だ結晶の配向の意味さえはっきりとはあきざれたとはいえない。たとえば延伸すれば高分子の種類を問はず *c* 軸配向するといったような本質的事がらか、あるいはポリマーの個性が偶然に発

起させたことなのかかわからない。そうして第 3 の問題、球晶の構造になるといよいよ複雑多様である。その結晶化における形態的多様性のために、ここではあえて、記述を省略した。

文 献

- 1) H. Kiho, A. Peterlin, P.H. Geil: *J. Appl. Phys.*, **35**, 1599 (1964); P.H. Geil: *Polymer Single Crystals*, Interscience Wiley, (1963) New York.
- 2) R. Hosemann: *J. Appl. Phys.*, **34**, 25 (1963); Von R. Bonart, R. Hosemann: *Kolloid-Z.*, **186**, 16 (1962)
- 3) 瀬戸恒夫, 原 哲彦, 田島佳子, 宮地英紀: 第 14 回高分子討論会講演予稿集, 784 (1965); T. Seto, T. Hara: *Rep. Progr. Polymer Phys. Japan*, **9**, 207 (1966)
- 4) P.J. Flory: *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 2857 (1962)
- 5) S.L. Aggarwal, O.J. Sweeting: *Chem. Rev.*, **57**, 665 (1957)
- 6) R.J. Roe, K.J. Smith, W.R. Krigbaum: *J. Chem. Phys.*, **35**, 1306 (1962)
- 7) H.G. Zachmann: *Z. Naturforsch.*, **19a**, 1397 (1964)
- 8) 片山健一, 天野敏彦, 中村清昭: 第 15 回高分子学会年会講演 (1966)
- 9) 宮地英紀, 瀬戸恒夫, 田中憲三: 第 12 回物理学会分科会講演 (1965)
- 10) F.C. Frank, A. Keller, A. O'Connor: *Phil. Mag.*, **8**, 64 (1958)
- 11) 宮坂啓象, 牧島邦夫: 第 15 回高分子学会年会講演, (1966)
- 12) K. Tanaka, T. Seto, M. Minobe: *Rep. Progr. Polymer Phys. Japan*, **8**, 105 (1965)
- 13) H. Okuyama, A. Hasegawa: *Rep. Progr. Polymer Phys. Japan*, **9**, 211 (1966)