結晶性高分子の延伸に伴う 構造変化

— 特にネッキング発生までの領域について —

結晶性高分子固体の変形に伴う構造変化を明らかにすることは、結晶性高分子の一次元あるいは二次元に延伸加工された繊維あるいは皮膜成形品の物理的、力学的性質を理解する上に、あるいはそれらの製造工程の管理の上に重要であるばかりでなく、逆に結晶高次組織（たとえば球晶組織）といった複雑な構造の解析手段としても重要な課題である。したがって現在までこの方面の研究は多くの手段により数多くなされている。最近では結晶性高分子の単結晶の変形を通じて、結晶部分の基本的な変形機構が次々と解明されつつある。しかしながら通常の皮膜あるいは成形物は何らかの結晶高次組織を含み、その結晶部分の構造はかなり明確となってきたが、非晶部分あるいは非晶部分と結晶部分との相互関係といった構造的に依然として不明確な部分を含み、単結晶の変形の知識を巨視状固体のそれに導入するにもその道ははるけくも遠い現状にある。この小稿では前半は結晶性高分子の変形機構を結晶高次組織（主として球晶）を中心に、ネッキングが発生するまでの変形領域について現在までなされた多くの研究の整理を試み、後半は形態学的な知見と微結晶および非結晶鎖の配向挙動との関連性あるいは力学的性質の理論的な解析への糸口として球晶変形のモデル的取扱について記したい。

小 田 隆* 河 合 弘 勉**

1. 序 説

結晶性高分子固体の変形過程はきわめて複雑である。その原因は種々考えられるが、その第一は構造がきわめて複雑であること、第二は変形に対する条件因子が多いことによる現象の多様性である。したがって結晶性高分子固体の変形を考察する場合、構造面においては種々の大きさの構造単位（たとえば球晶、微結晶ラメラ）を基準に検討する必要があるであろう。一方変形に対する条件の面からは、できるだけ単純な条件を選ぶべきであろう。ここでは一軸延伸（または変形）にかぎりネッキングが発生するまでの延伸領域を中心として種々の大きさの構造単位を基準に整理検討を試みた。

1-1. 結晶性高分子固体の構造

結晶性高分子固体の構造に関してはすでに多くのすぐれた研究¹⁾ および総説²⁾ があり、紙面の都合もあって省略したい。一般に結晶性高分子を溶融状態あるいは濃厚溶液から皮膜あるいは成形物に作成する場合、特別な条件下でないかぎり結晶性の低い場合を除いて球晶組織が生成する。球晶は最も成長速度の速い結晶軸を半径方向として放射状に成長した微結晶ラメラからなる。さらに微結晶ラメラ間、微結晶ラメラ内および球晶間には、おそらく不規則な分子鎖の折れたたみによる結晶ラメラ表面の大きなループあるいは結晶ラメラ間の連鎖鎖 (tie chain) として、また分枝、分子末端、不純物あるいは低分子物の集まりとしても非晶領域が存在すると考えられ変形に際して大きな役割を演ずるであろう。

1-2. 変形に影響を及ぼす諸因子³⁾

結晶性高分子固体の変形に影響を及ぼす諸因子を第1表に示す。このうち変形速度の影響については、最近急速に進展した Reo-optics という学問分野で詳細にとりあかわれるようになった⁴⁾。

ここでは問題を複雑にするので変形速度の影響につい

* Takashi ODA 名古屋工業大学（繊維高分子工学科・名古屋市昭和区御器所町）助教授・工博

** Hiromichi KAWAI 京都大学（工学部高分子化学教室・京都市左京区吉田泉殿町）教授・工博

Structural Change during Uniaxial Stretching of Crystalline Polymers

— Deformation Mechanism within the Beginning of Necking —

第 1 表

ポリマーの物理的 化学的性質	ポリマーの成形 または成膜条件	ポリマー皮膜およ び成形物の変形条 件
主鎖および側鎖の 化学組成	結晶化温度	変形速度
分子量分布	冷却速度	変形温度
分 枝 度	経時効果	変形様式（一軸， 二軸伸張，圧縮， その他）
立体規則性	後熱処理条件	

てはふれない。また二軸変形については現在なお基礎的な研究が乏しく⁶⁾ 省くことにした。

1-3. 測定方法

第 2 表に測定方法と対象となる構造単位について示した。最近では多くの測定方法を併用することにより総合的な検討が行なわれるようになった^{6)~8)}。しかしながら依然として非晶部分に対して明確な知見を与える測定方法のないことが結晶性高分子の変形機構について推論を多くしている。

2. 結晶性高分子皮膜および成形物の延伸に伴う球晶の形態学的変化

皮膜あるいは成形物を延伸した場合、その内部の変形についてはその大きさおよび形態から球晶の変形をとらえるのが最もわかりやすい。したがってまず光学顕微鏡および電子顕微鏡観察による形態学的な変化について述べる。

2-1. 球晶の変形様式の形態学的な分類⁶⁾

結晶性高分子固体が球晶を含む場合、試料により変形条件により現われる変形様式が異なる。最近 Hay および Keller は比較的薄い皮膜状試料のほぼ一軸延伸を通じて二次元円盤状の球晶の変形様式を形態学的に分類した。

河合弘道氏 昭和 18 年東京工業大学紡織学科卒業，同年東洋紡織（株）守口科学 研究所に勤務，昭和 21 年 3 月京都帝国大学助手となり，以来工学部繊維化学教室，高分子化学教室に勤務，現在に至る。

趣味はレコードをきくための音響再生の電気回路の組立にこったこともあるが，現在はめんどくさくってため。

小田 隆氏 昭和 37 年京都大学工学部高分子化学科卒業，昭和 42 年同学工学研究科博士課程終了，同年 4 月同学工学部助手，昭和 43 年 4 月名古屋工業大学繊維高分子工学科に勤務，現在米国マサチューセッツ州立大学高分子研究所に留学中。専攻は高分子物理（特に Reo-optics）趣味は水泳，音楽，絵画観賞など

第 2 表

測定方法	観測される変形または変化
広角 X 線回折	結晶格子ひずみ，微結晶の寸法，結晶形転換結晶配向，非結晶鎖の配向
小角 X 線	長周期（結晶ラメラ＋非結晶相），長周期の配向
光散乱	球晶外形寸法，結晶光軸の配向，結晶ラメラのよじれ周期
電子顕微鏡	結晶ラメラおよびラメラ間，単結晶，球晶
電子線回折	結晶格子ひずみ，結晶形転換，双晶化，結晶配向
赤外線吸収	分子鎖の configuration，結晶および非結晶鎖の配向
光学顕微鏡	球晶，分子鎖光軸の配向
ケイ光および可視光二色性	非結晶鎖の配向

i. Inhomogeneous deformation

- a. between spherulites (Fig. 1, a)^{6),11),14)}
- b. within a spherulite (Fig. 1, c)^{6),10),12)}

ii. Homogeneous deformation (Fig. 1, b)^{6),12)}

iii. High elongation^{2),13)}

- a. crack formation, b. fibrillation

iv. Brittle fracture

- a. between spherulites^{10),11)}
- b. within a spherulite^{10),11)}

一般的には i と ii の中間的な変形が多い。以下に i および ii について説明する。上の分類の諸例は右肩の文献を参照されたい。

2-2. Inhomogeneous deformation

皮膜および成形物の一軸延伸に伴い内部の球晶が不均一に変形する場合である。この不均一性は球晶内で起こる場合と球晶間で起こる場合とに分類される。

二次元の球晶間の不均一変形は主として延伸方向に垂直ないし垂直に近い境界で降伏領域が拡張され次第に球晶間を拡げる。通常降伏領域の球晶内への拡張は顕著でない。また降伏領域は極端に厚みが減少する。しかしながら三次元的ないしは三次元球晶においては二次元球晶のような極端な球晶間降伏は起こらず，延伸方向に垂直に近い球晶間で延伸方向に分子鎖軸が極端に配向したフィブリル状物を生成することが電子顕微鏡により認められている²⁾。

球晶内で起こる不均一変形は球晶中心を含む直径で起こる場合と球晶中心を含まない場合にわけられる。延伸方向に垂直な球晶中心を含む直径で起こる不均一変形は最初 Keith および Padden によって polyethylene(以下 PE と略す) 球晶について報告され²⁾，変形に際して延伸軸に垂直な直径に鋭い降伏が起こり，延伸率の増加とともに降伏領域は拡張されていく。したがって同一球晶内の二つに分かれた未変形部分は減少しながらその間

隔が開いていく。ここで顕著なことは降伏領域にも消光縞が残存する事実である。これは何らかの形で原組織が保存されながら変形することを暗示している（たとえば結晶ラメラのラメラ軸まわりのねじれ）。さらに球晶中心が長く引き伸ばされることから球晶中心付近は応力に対し変形しやすいと考えられる。

一方、小林らは電子顕微鏡によって水面膜として生成した PE 二次元球晶が常温で延伸されると延伸方向に垂直な方向に球晶中心が通らない幾本ものきれつを生じ、延伸率の増加とともにきれつは拡張され球晶粉碎されたようになることを観察した（第2図）。また同じ水面膜を高温で延伸すると主として側面が比較的均一にのび延伸方向に長いわらじ状になるのが認められた（第2図）。この変形においても球晶中心は長く引き伸ばされ中心の長く伸びた線にそってさけ目を生じることが認められた¹²⁾。

球晶内不均一変形において主として球晶側面に見られる変形は少なくとも変形の初期において球晶の半径方向の結晶軸（たとえば PE では b 軸）まわりの結晶ラメラの回転および結晶ラメラ間の相互すべりとして解釈されるであろう。球晶間および球晶内のいずれの不均一変形においても変形さ

れた領域は小林により PE について示されたように、延伸方向に結晶分子鎖すなわち結晶 c 軸が極端に配向している¹³⁾。また球晶間変形においては Ingram-Peterlin によって PE 球晶について半径方向が結晶 b 軸配向から結晶の c 軸配向への転換が認められている¹⁴⁾。これらの変形では少なくとも、結晶ラメラ（折りたたみ結晶）のときほぐし、あるいはへき開のような結晶配向を急激に変化させる変形機構が支配的であろう。

2-3. Homogeneous deformation

ここでいう変形は厳密に均一ではなく、巨視的に void の生成あるいはネッキングの発生を伴わないような変形である。

通常結晶性の顕著に 高くない高分子（たとえば分枝 PE, tacticity のやや低い PP など）から作成された球晶を含む皮膜の変形あるいは結晶性が高い高分子でも変形率が小さい範囲内で、膨潤下および高温下での変形においては比較的均一変形が得やすい^{9), 12)}。また高分子皮膜内で媒体中に孤立して生成した球晶も比較的均一に変形する¹⁵⁾。

微視的観点からはともかくとして、球晶の消光リングが一様に連続的なダ円形になる場合でも延伸軸に平行な

(a)

(b)

(c)

(a) 球晶内不均一変形, (b) 均一変形, (c) 球晶間不均一変形

第1図 3種の球晶変形様式, *Kolloid-Z.*, 204, 43 (1965)

直径は他の直径に比べて変形しがたいことが認められる。未変形時の球晶も結晶の最も成長速度の速い軸を半径方向にして中心から放射状に結晶ラメラが成長しており、球晶内の局所的な結晶配向あるいは変形挙動は不均一となるが、一般に球晶間に特に降伏しやすい箇所がある場合は別として、球晶内の微結晶の移動は比較的均一に起こっていると考えられる。三次元球晶によって充テンされた皮膜が一軸延伸された場合の球晶の変形については Crystal および Hansen により, PP¹⁷⁾ および Nylon 66¹⁸⁾ の延伸物から ultra thin method¹⁶⁾ により延伸方向に平行および垂直に切り出された試片の光学および電子顕微鏡観察から、球晶がフットボール型、すなわち回転ダ円体型に変形することが示された（第3図）。さらに変形した球晶間の境界線が広げられ球晶間の相互移動のあることを推察した。

また熔融状態から自由表面で生成した球晶を一軸変形した試片の電子顕微鏡写真および光学顕微鏡写真は環状の凹凸縞が一様にダ円形になっていることを示すと同時に、縞の間隔が延伸方向に広がりその垂直方向では狭くなっていることを示している（第2図-c）。同時に球晶中心は秩序が乱されやすい領域であることが指摘され

(a)

(b)

(c)

(a) 水面膜 20°C 延伸, (b) 水面膜 95°C 延伸,
(c) 厚膜 95°C

第2図 水面膜内球晶および厚膜内球晶の
変形の電子顕微鏡写真, *J. Polymer Sci.*, C15, 163 (1966)

た^{6),12)}。

2-4. 変形した球晶の復元性

応力下にある均一変形した球晶は緊張弛緩により変形前の球晶を復元しようとする。通常一様に変形した球晶は復元性が良好で高密度 PE でさえも 10% 程度の変形からはほぼ完全に復元するが、変形率の増加とともに復元性は低下する。この場合緊張弛緩を高温下で行なうか膨潤下で行なうことにより復元性は増す^{6),12)}。

3. 球晶の寸法変化

上述したように皮膜あるいは成形物の一軸延伸に伴う球晶の変形様式は試料の性状および延伸条件によって相違する。また同一試料中にも異なった変形様式が同時に観察される。したがって一般には試料のマクロな寸法変化と球晶の変形倍率は直接には対応がつかない。ここで試料のマクロな寸法変化と球晶の変形倍率との関連性が問題となる。球晶の寸法変化は形態学的な変化をモデル的に取り扱う場合重要な因子となる。

球晶の寸法変化の検討には光学および電子顕微鏡による直接法と光散乱による間接法がある。

木下および馬越は PE の二次元的球晶の一軸延伸に伴う寸法変化を光学顕微鏡で詳細に検討し球晶中心に近いほど面積一定の変形で近似され、球晶中心から遠ざかるに従って体積一定のアフィン変形に近似されることを示した²⁾。一方著者らは上と同様光学顕微鏡により PB-1

(a) 延伸方向に平行な面, (b) 延伸方向に垂直な面

第3図 厚膜内の球晶変形

(Polybutene-1) の二次元から三次元的にわたる球晶の一軸延伸に伴う寸法変化を測定し、個々の球晶の変形率は皮膜のマクロな延伸率には必ずしも対応しないが、球晶の延伸方向の径とそれに垂直な径の比が統計的に二次元の場合にはアフィン変形から背位するが三次元球晶では体積一定のアフィン変形で近似できることを示した²⁴⁾。ここで体積一定および面積一定の変形は球晶の延伸方向の径の変形率 λ_s がそれに垂直な径の変形率 λ_t および巨視的延伸率(または変形率) λ で次式で示される。

$$\lambda_t/\lambda_s = \lambda^{-1/2}/\lambda \quad \text{体積一定} \quad (1)$$

$$\lambda_t/\lambda_s = \lambda^{-1}/\lambda \quad \text{面積一定} \quad (2)$$

また高分子皮膜内の媒体中に孤立して生成した球晶の変形率は巨視的延伸率に比して小さい²⁴⁾。

次に三次元球晶の径が小さい(数 μ 以下) 場合には光散乱法により間接的にその寸法変化を測定することができる。

Stein ら²²⁾ および Samuels²³⁾ は小角光散乱法により Moore²⁶⁾ は広角および小角光散乱法により球晶の寸法変化が求まることを示した。

第4図に低密度 PE 皮膜の延伸に伴う小角光散乱像の

第4図 一軸伸張および弾性回復に伴う H_v 小角光散乱像変化²⁷⁾

変化を示す。四つ葉のクローバの散乱像が延伸率の増加とともに延伸方向に対し垂直に長くなっていることを示す。

未変形の球晶からの H_v 小角光散乱の散乱強度は Stein らにより (3) 式で与えられる。

$$I_{H_v} = AV_0^2(3/U^3)^2[(\alpha_t - \alpha_r)s_i^2(\theta/2)\sin\mu\cos\mu \times (4\sin U - U\cos U - 3s_1U)^2] \quad (3)$$

ここで V_0 は球晶の体積, A は定数, α_t および α_r は球晶の半径に垂直および平行方向の分極率, θ および μ は入射光に対する散乱角および検光子偏光面からの方位角である, また $s_1U = \int_0^U \sin x/x dx$ である。

パラメーター U は球晶の半径 R_0 と次式で関係づけられる。

$$U = 4\pi(R_0/\lambda')\sin(\theta/2) \quad (4)$$

λ' は試料中の入射光の波長である。 U は (3) 式において I_{H_v} が極大をもつよう定めると $U = 4.09$ となる。この値により (4) 式から未変形時の球晶の半径 R_0 が求まる。ここで Samuels は変形時の球晶に対して体積不変を仮定して、小角 X線散乱理論を適用することにより次式を導いた²³⁾。

$$U = 4\pi(R_0/\lambda)\lambda_s^{-1/2}\sin(\theta/2) \times [1 + (\lambda_s^3 - 1)\cos^2(\theta/2)\cos^2\mu]^{1/2} \quad (5)$$

ここで λ_s は球晶の変形率, μ は変形時の散乱の方位角である。Samuels²³⁾ は (5) 式より球晶の変形率 $\lambda_{s,s}$ を次式で示した。

$$\lambda_{s,s} = \left[\frac{\sin^2(\theta_{\max,1}/2)\sin^2\mu_1 - \sin^2(\theta_{\max,2}/2)\sin^2\mu_2}{\sin^2(\theta_{\max,2}/2)\cos^2\mu_2 - \sin^2(\theta_{\max,1}/2)\cos^2\mu_1} \right]^{1/3} \quad (6)$$

ここで μ_1 および μ_2 は任意の二つの方位角であり, $\theta_{\max,1}$ および $\theta_{\max,2}$ は μ_1 および μ_2 での最大散乱強度を示す角である。

さらに Moore²⁶⁾ は球晶の変形に際して体積変化を考

左: Samuels の式による計算, 右: Moore の式による計算

第5図 一軸伸張および弾性回復に伴う試料のひずみと小角光散乱像より得られた球晶のひずみとの関係²⁷⁾

慮しポアソン比 κ と関連するパラメーター β を導入して、球晶の変形率 $\lambda_{s,m}$ を示す (7) 式を導いた。

$$\lambda_{s,m} = \left\{ \frac{\sin^2(\theta_{\max,1}/2) \sin^2 \mu_1}{\sin^2(\theta_{\max,2}/2) \sin^2 \mu_2} \right\}^{1/3} \beta^{1/3} \quad (7)$$

$$\beta = \lambda_c^2 \lambda_s = [(1-2\kappa)\lambda_s + 2\kappa] \quad (8)$$

(6) および (7) 式により低密度 PE 皮膜について求めた結果を第 5 図に示す。この結果により低密度 PE については延伸率 50 % 以内では体積一定としたアフィン変形で近似できることが示された²⁷⁾。

また Samuels は PP 皮膜では体積一定のアフィン変形で近似されるが PP の Spun fibre ではアフィン変形に従わないことを示した⁷⁾。広角光散乱法により Moore が高密度 PE 皮膜について得た結果 および 小角光散乱法により Stein らが PB-1 皮膜について、さらに高原らが PP について得た結果はいずれもマクロな延伸率に対し球晶の変形率が小さいことを示している。

以上から三次元球晶については変形率が小さい範囲では体積一定としたアフィン変形により近似されるが、変形率が大きくなるとマクロな延伸率に比べ球晶の変形率が小さいことが示され、Hangen らにより光学および電子顕微鏡観察において示されたように球晶間の再配置が起こることも一因と考えられる¹⁸⁾。

4. 結晶性高分子皮膜および成形物の一軸延伸と結晶および非晶鎖の配向挙動との関連性

4-1. 一般的な知見

結晶性高分子固体の延伸に伴う固体内の微結晶の配向挙動は複雑ではあるが、延伸過程と密接な関連にあり、延伸条件によって多少は異なるが結晶分子鎖軸が延伸軸方向に優先配向し、分子鎖軸に垂直な結晶軸（単斜晶系、三斜晶系などについては仮想的な軸）は延伸軸に垂直に配向するという普遍性を示す。

結晶性高分子固体は無配向状態において、その X 線回折像は完全な Debye-Scherrer 環を示すが、たとえば一軸延伸すると結晶各軸の配向は徐々に顕著になり、最終的に^{29)~39)}は延伸軸にそって X 線的に円筒対称性のいわゆる繊維図形を呈する。その複雑な結晶各軸の配向変化過程を検討するためには、結晶各軸の配向度を定量的に表現する必要がある。

4-2. 結晶配向の定量的な表現

微結晶各軸の配向の定量的な評価法^{40),41)} および数学的な記述⁴²⁾については多くのすぐれた論文および総説⁴³⁾で述べており⁴⁴⁾、また本稿の主題からものはずれるのでここでは省略し、以下にこの小文に用いる配向係数の定義について簡単に述べる。

いま注目している結晶軸 c と延伸軸 Z とのなす角を

Ω_c とすると余弦二乗の平均値 $\langle \cos^2 \Omega_c \rangle$ が、光学量などの物理量あるいは力学量と密接な関係をもっていることから、余弦二乗平均 $\langle \cos^2 \Omega_c \rangle$ または $\langle \cos^2 \Omega_c \rangle$ の関数として配向を表現するのが便利である。ここでは Hermans によって与えられた⁴¹⁾一軸配向係数(配向分布関数の球面調和関数への展開第二項の係数⁸⁰⁾)を用いる。

$$F_c = \frac{3\langle \cos^2 \Omega_c \rangle - 1}{2} \quad (9)$$

(Hermans の配向係数)

ここで余弦二乗平均は X 線回折強度分布から次式で与えられる。

$$\langle \cos^2 \Omega_c \rangle = \frac{\int_0^{2\pi} \int_{-\pi}^{\pi} I(\Omega_c, \omega) \cos^2 \Omega_c \sin \Omega_c d\Omega_c d\omega}{\int_0^{2\pi} \int_{-\pi}^{\pi} I(\Omega_c, \omega) \sin \Omega_c d\Omega_c d\omega} \quad (10)$$

ω は延伸軸に垂直な面内の方位角であり、 $I(\Omega_c, \omega)$ は c 軸の延伸軸に対する配向分布関数である。通常配向分布関数 $I(\Omega_c, \omega)$ は X 線回折強度分布から得ることができる。また特定の結晶性高分子については赤外吸収スペクトルの 2 色性から $\langle \cos^2 \Omega_c \rangle$ を求めることができる。

(9) および (10) 式より結晶軸 c がランダム分布の場合には

$$\left. \begin{aligned} \langle \cos^2 \Omega_c \rangle &= 1/3 & F_c &= 0 \\ \text{延伸軸方向に完全に平行な場合には} \\ \langle \cos^2 \Omega_c \rangle &= 1 & F_c &= 1 \\ \text{延伸軸方向に完全に垂直な場合には} \\ \langle \cos^2 \Omega_c \rangle &= 0 & F_c &= 1/2 \end{aligned} \right\} \quad (11)$$

となる。

結晶各軸の各配向係数の数学的な関係については Wilchinsky および Sack により詳細に得られており⁴²⁾、さらにより一般的な記述が河合によって与えられている⁸⁰⁾。たとえば三主軸 (c_1 , c_2 および c_3) が直交する場合次式となる。

$$F_{c1} + F_{c2} + F_{c3} = 0 \quad (12)$$

4-3. 非晶鎖の配向評価

非晶鎖の配向評価は複屈折法、赤外二色法、可視およびケイ光染色二色法、X 線散乱その他により行なわれている^{44),80)}。非晶鎖の配向係数 F_a は (13) 式で示される。

$$F_a = \frac{3\langle \cos^2 \Omega_a \rangle - 1}{2} \quad (13)$$

Ω_a は非晶鎖軸と延伸軸とのなす角である。ここでたとえば赤外二色法においては非晶性バンドの二色比 (D_a) は配向係数 F_a と (14) 式で関連づけられる。

$$(D_a) \equiv \frac{(A_a^0)_\perp}{(A_a^0)_\parallel} = \frac{1 - F_a}{2F_a + 1} \quad (14)$$

$(A_a^0)_\parallel$ および $(A_a^0)_\perp$ は非晶性バンドの延伸方向に平行および垂直方向の積分吸光度を示す。

いま複屈折の測定から、非晶相の複屈折 Δ_a が得ら

れる場合は (15) 式により非晶鎖の配向係数 F_a が算出できる。

$$A_a = \frac{2}{9} \pi \frac{(n^2+2)^2}{n} N_a (\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp})_a \cdot F_a \quad (15)$$

ここで n は平均屈折率, N_a は単位体積あたりの非晶鎖の単位ユニットの数, $\alpha_{\parallel}$ および $\alpha_{\perp}$ はそれぞれ分子鎖に平行および垂直な方向の分極率である。

4-4. 一軸延伸過程と結晶配向挙動^{32), 45)}

ここで現在まで最も実験例の多いポリエチレンを例にとり, 一軸延伸に伴う結晶配向挙動が応力-ひずみ曲線と密接な関連性をもつことを示そう。

第6図に熔融状態から作成した比較的厚い(約 0.3 mm 厚)低密度 PE 皮膜の応力-ひずみ曲線およびひずみ-非弾性度曲線を示す。この皮膜はX線の微結晶がランダム配向であり, 光散乱により第4図で示したような球晶特有の四つ葉クローバ状の光散乱線を与える。第6図の応力-ひずみ曲線において最初の矢印は降伏点を,

第6図 低密度ポリエチレンの応力-ひずみ曲線およびひずみ-非弾性度曲線, Proc. 4th Intern. Cong. Rheo., Interscience, New York, Part 3, 501 (1965)

第7図 低密度ポリエチレンの一軸延伸および緊張の弛緩に伴う結晶各軸の配向挙動⁴⁵⁾

後の矢印はネッキングの終了点を示す。またひずみ-非弾性度曲線の初めの矢印が巨視的なネッキングの発生点に相当し, ネッキングの発生点までは皮膜は巨視的に一様に延伸される。

次に第6図の延伸過程で特徴的な変化を示す延伸率に緊張のまま固定および固定後緊張弛緩した試料の結晶各軸の配向変化を第7図に示す。第6図と第7図との対比から各延伸領域の区分およびその特徴が明確となるであろう。

i) 降伏点までの領域 結晶 c 軸が延伸方向に, 結晶軸 a は延伸方向に垂直に配向し, 結晶 b 軸はほとんど配向を示していない。また緊張弛緩後結晶各軸の配向はほとんど完全に回復する。

ii) ネッキング発生までの領域 延伸率の増加とともに結晶 b 軸が延伸方向に垂直に配向の増加を示す。また延伸率の増加とともに結晶 a および c 軸は緊張弛緩後に配向の非回復性の増加が見られる。一方結晶 b 軸が緊張弛緩後に延伸方向への正の配向回復性をとることを示している。

iii) ネッキングの領域 結晶 b および c 軸の配向が顕著となる。また緊張弛緩後の結晶各軸の配向の非回復性が著しく増加する。

iv) ネッキング完了後の領域 延伸率の増加に伴う配向および緊張弛緩後の結晶各軸の配向の変化がきわめて小さいことを示す。

i) および ii) の領域は通常巨視的に一様に延伸される。この領域については次節で詳述する。iii) の領域は小角および広角X線回折, 電子顕微鏡により詳細に検討されており^{2), 46)}, また iv) の領域についてもその弾性および塑性機構など興味深い検討が行なわれているが紙面の都合で文献のみ示す^{48), 76)}。

4-5. ネッキング発生までの領域における種々の結晶性高分子固体の配向挙動

上述の i) および ii) のネッキング発生までの領域において結晶分子鎖軸 (c 軸) に対し垂直な結晶 a および b 軸は著しく異なった配向挙動を示し、常に結晶 a 軸が結晶 b 軸より優先負配向を示している。さらに結晶 b 軸の延伸初期の配向係数が小さなこと、および緊張弛緩後に配向係数が負から正へと変化することは少なくとも二つの配向機構すなわち延伸方向に平行および垂直な配向を示す機構が同時に存在することを暗示するであろう。Sasaguri らによる PP 皮膜の一軸延伸に伴う複屈折変化も同様の暗示を与えている。

ここで他の結晶性高分子固体の結晶各軸の配向挙動を整理検討する。上に示したような低密度 PE ばかりでなく、第 8 図に示すように高密度 PE, *iso*-PP^{49), 50)} および PB-1³⁹⁾ のように比較的結晶性が高く、しかも明らかに結晶高次組織 (球晶) を形成している場合には、結晶分子鎖軸 (c 軸) が延伸方向に優先配向するのは変わりないが結晶分子鎖軸に垂直な二軸はかなり相違する配向挙動を示すことが特徴的である。しかも結晶分子鎖軸に垂直な二軸のうち球晶内で半径方向となっている結晶軸 (PE および PB-1 では結晶 b 軸, PP では結晶 a* 軸) は、他の軸 (PE および PB-1 では結晶 a 軸, PP では結晶 b 軸) の配向に比べておくれる傾向にあり、これは球晶を形成する結晶ラメラの形および結晶ラメラ軸方向の構成微結晶の相互作用の強さから説明されよう。

一方比較的結晶性の低い膨潤した *isotactic*, *atactic*

第 8 図 種々の Poly-olefine の結晶各軸の配向挙動

第 9 図 PVA の一軸延伸に伴う結晶配向挙動, *J. Polymer Sci.*, 4, A-2, 797 (1966)

および *syndiotactic* PVA の配向挙動は第 9 図に示すように結晶分子鎖軸 (PVA では結晶 b 軸) の延伸軸方向への優先配向は上と同じであるが、結晶分子鎖軸に垂直な二軸は延伸軸と同じ配向挙動を示す。しかも上の球晶を形成している場合と比べて結晶分子鎖軸の配向は著しく低下している⁵¹⁾。 *atac*-PP⁵²⁾, *iso*-PVC⁵³⁾, エチレン-プロピレンランダム共重合体 (EPRC)⁵⁴⁾ および *iso*-Pst⁵⁴⁾ でも同様の結果が得られている。上記三種の PVA の比較的低延伸率の結晶配向挙動は Kratky による第一変形機構 (floating rod model)⁵⁵⁾ によりよく説明される。結晶性が低い場合結晶ラメラの分布が疎で延伸に際して結晶ラメラ間の相互作用性がきわめて低く Kratky の第一変形機構に従うものと考えられる。結晶性が高くなり結晶ラメラの分布が密になると結晶高次組織の形成のため、未変形時の結晶ラメラの形およびその特殊な配列が変形に際して結晶ラメラ間の相互作用性 (たとえばラメラ間およびラメラ内結晶面間のすべり変形など) が増加するものと考えられる。

iso-PP から *atac*-PP までのように広範囲に結晶性の異なる試料が得られる場合結晶高次組織との関連において配向挙動を検討することは興味深い⁵²⁾。

4-6. 諸環境条件下での結晶の配向および配向回復挙動

結晶高次組織が形成されている場合、複雑な配向挙動を示すことはすでに述べたが配向挙動と内部の変形機構との関連性すなわち変形の主役が何かをより詳細に検討する必要がある。ここでは低密度 PE を例にとり二三の環境条件下における結晶各軸の配向挙動への影響を検討し可能な変形機構を推察する。

4-6-1. 種々の延伸温度における結晶配向挙動^{56)~58)}

第 10 図に高密度 PE の延伸温度が異なる場合の配向挙動を示す。結晶 a および c 軸の配向性は延伸温度の上昇とともに低下している。さらに異なった延伸温度に対する緊張および緊張弛緩に伴う配向のヒステリシスには著しい差異が認められる。これは第 9 図に示される PVA の配向挙動がヒステリシスを示さないことと対比されよ

第 10 図 高密度ポリエチレンの種々の温度での一軸延伸に伴う結晶配向挙動および弾性回復に伴う配向回復挙動

第 11 図 結晶ラメラ軸まわりの結晶ラメラの回転を伴う変形機構⁵⁰⁾, (100)面にそった塑性すべり

う。延伸温度の上昇とともにたとえば結晶 c 軸の配向ヒステリシスは時計まわりから反時計まわりと変化している。この結果は低密度 PE および *iso*-PP についてもほとんど同じ傾向を示す。

延伸温度の上昇は結晶ラメラ内に格子不整を多くする効果および非晶鎖の分子運動性の増大する効果が考えられる。したがって結晶ラメラ間およびラメラ内のすべりによる塑性変形が起こりやすくなるとともに非晶鎖のからみあいといった弾性機構が消失していくことが推察される。しかしながら PE および PP の配向性に対する延伸温度の影響は、PE では結晶 a 軸の PP では結晶 b 軸の熱膨張係数が増大する一種の特性温度⁵⁹⁾以上で著しい。したがってたとえば PE については延伸温度の上昇により特に結晶 (100) 面あるいは結晶 a 軸にそった一種の不整格子領域でのすべり変形が起こりやすくなると考えるのが合理的であろう。第 11 図に模式的に示す。

4-6-2. 膨潤下での配向挙動^{60), 61)}

第 12 図に低密度および高密度 PE をキシレン中で延伸した際の試料の配向挙動を示す。結晶 a および c 軸の配向性の低下が著しく結晶 a および b 軸の配向挙動がほとんど同じになることは顕著な特徴である。これは第 9 図の膨潤の PVA 配向挙動と酷似している。

第 12 図 低密度および高密度ポリエチレンの膨潤下での結晶配向 (30°C でキシレン中) 太線：膨潤，細線：乾燥

Ratt⁶⁰⁾ らによれば PE の場合膨潤の効果は通常結晶格子には影響しないと考えられ、非晶鎖のからみあいとけやすくなる効果が考えられよう。しかしながら結晶 a および b 軸が同じ配向挙動を示すことから膨潤により結晶 a および b 軸が結晶分子鎖に対し同等の変形性をもたねばならない。したがって膨潤した場合延伸に対して結晶ラメラ単位の変形よりも、結晶ラメラ内でたとえばモザイクブロック的な単位⁶⁰⁾の変形が起こりやすくなると考えるのが妥当と思われる。

4-7. 非晶鎖の配向挙動^{6), 51), 60), 61)}

第 13 図 (a) および (b) に低密度 PE および PVA の非晶鎖の配向挙動を示す。PVA の結晶分子鎖軸 (b 軸) の配向挙動 (第 9 図) を非晶鎖の配向挙動とは少なくとも低延伸領域ではほとんど同じであることを示している。一方 PE では結晶 c 軸の配向係数に比べ非晶鎖の配向係数は同じ傾向ではあるがかなり低いことを示している。さらに中密度および高密度 PE および *iso*-PP では延伸初期においてわずかに延伸方向に垂直な負の配向性を示すことが報告されている。これらは結晶性が低い場合結晶の配向が非晶鎖によって支配される総状ミセル型の機構により説明され、結晶性の増大とともに結晶ラメラ間およびラメラ内のすべりを伴う変形の寄与が増大することを示すものであろう。

一方非晶鎖は弾性機構の主役を演じていると考えられる。したがって残留ひがみをもつ試料が高温下には膨潤下で復元性を増加することは非晶鎖の分子運動性の増加と密接に関連し、結晶性が高いほど復元性は低下する。非晶鎖の役割は試料皮膜を電子線照射することによりより明らかとなる。照射量の増加とともに結晶 c 軸の配向が増加するとともに、膨潤による結晶各軸の配向性の低下は減少する⁶⁸⁾。これらの一連の現象は電子線照射により結晶ラメラ間の連結鎖の増加および結晶内分子鎖の橋かけを考えることによりよく説明される⁶¹⁾。

第 13 図 非晶鎖の配向挙動 (N/r は分子長と末端間距離との比を表わす)

5. 延伸に伴う長周期の変化および配向

結晶性高分子固体からの小角X線回折強度分布および最大強度位置は延伸に伴い変化する。小角X線回折が皮膜あるいは成形物中の長周期（結晶ラメラの厚みの中心から次の結晶ラメラの中心まで）を与えるとなると、小角X線回折強度の極大を与える回折角から長周期を、積分回折強度の方位角方向分布から長周期を与える回折面の配向分布がわかる。

長周期の変化については PE, PP^{(62)~(64)}, Nylon 66⁽¹⁸⁾ などについて検討が行なわれており、たとえば高延伸皮膜を伸張方向に平行に伸張すると伸張方向に平行な側で顕著に増加し、伸張方向に垂直な側で変化しないか減少することが明らかにされている。

一方、長周期の配向分布と結晶分子鎖軸の配向分布との関連性は PE について複雑であるが一定の規則をもつことが示され^{(63), (65)}, PP についてはきわめて粗い近似

第 14 図 結晶 c 軸の配向と長周期の配向との関係, *J. Polymer Sci.*, 6, A-2, 1101 (1968)

ではあるが第 14 図に示すように強い相関性を示す結果が得られている。

または Kasai ら^{(37), (43)} は冷延伸 PE のくびれた部分での広角および小角X線像を詳細に検討し微結晶の大きさはくびれた領域に入るまでに崩壊して小さくなることを示した。

以上から延伸した際にネッキングの発生までの領域では微結晶はほとんど崩壊せず、結晶ラメラ面の法線が延伸方向と平行になっている結晶ラメラ間の変形の大きいことが推察される。

6. 延伸に伴う球晶内の局所的な配向変化

延伸に伴う球晶の外形変化と平均的な配向挙動とが関連づけられるためには、延伸に伴う球晶内の局所的な配向変化を知ることが必要である。通常球晶内の局所的な構造変化の観測はきわめて困難であるが、PE, iso-PP, PB-1 のように比較的大きな二次元球晶が得られる場合には、延伸に伴う球晶内の局所的な配向変化をマイクロビームX線回折、顕微複屈折あるいは赤外線吸収により測定が可能である。Hay-Keller⁽⁶⁾ は PE 球晶の局所的な X

第 15 図 球晶内局所的な複屈折変化, *J. Appl. Phys.*, 35, 47 (1964)

線回折変化を、Stein らは、PB-1 球晶^{66),67)}の、Samuels は iso-PP⁷⁾ 球晶の局所的な複屈折変化をそれぞれ測定している。第 15 図は Sasaguri-Stein による PB-1 の複屈折の結果⁶⁷⁾を示すが、延伸軸に対して垂直方向が最も変化しやすく、45° 方向が最も変化しにくいことを示している。これらの結果は球晶変形において延伸軸に垂直な方向の結晶ラメラ軸まわりの微結晶の回転を伴う変形機構が起こりやすく、45° 方向では結晶ラメラ間のすべりなど結晶配向の変化が少ない変形機構が起こっていることを示唆すると考えられ、PE などに対する X 線回折像および顕微鏡写真ともよく対応している。

7. 結晶ラメラ内の基本的な変形機構

7-1. 単結晶の延伸

結晶性高分子固体の延伸（あるいは球晶の変形）に伴う分子配向挙動を理解するためには、結晶ラメラ間の変形の他に結晶ラメラ内の変形が明らかにされねばならない。ここ数年 Geil-Peterlin-Kiho は高分子単結晶を補助膜を用いて変形させる系統的な研究^{68)~73)}により高分子結晶の基本的な変形機構を明らかにしている。これらの変形機構は皮膜あるいは成形物の変形には直接あてはめるわけにはいかないが基本的な変形機構として次の機構が示されている。

i phase transformation (相転換)

(第 16 図 b)^{70)~79)}

ii twinning (双晶化)

(第 16 図 c)^{70),71),78),79)}

iii tilting (分子鎖傾斜)

第 16 図 (b) phase transformation, および (c) twinning, *J. Polymer Sci.*, C9, 61 (1969)

(第 17 図 a)^{68),74),75)}

iv cracking and fibering

(第 17 図 b および c)^{72),74),75)}

単結晶板の延伸方向および延伸温度により各変形機構の組合せが相違するとともに、同じ変形機構でも結果として表われる方位が異なることが明らかにされている(第 15 図)^{68),69),83)}。たとえば PE 単結晶において、結晶 a 軸にはほぼ平行に延伸される場合 100% 以上の延伸が crack が生じることなく可能であり、結晶ラメラ内での chain tilting が主として起こると考えられる(第 17 図 a および第 18 図 a)。また結晶 b 軸にはほぼ平行に延伸されると twinning はなく、phase transformation が主として起こり(第 16 図 b および第 18 図 b)他の軸は twinning および phase transformation が同時に起こることを示す。

7-2. 皮膜あるいは成形物の変形機構と単結晶の変形機構との関連性

皮膜あるいは成形物の変形に際して内部の変形機構として、結晶ラメラ単位の変形機構と結晶ラメラ内の変形機構が存在するであろうことは先に述べた。

上の変形機構を検討してみるとまず phase transformation については PP および PB-1 の一軸延伸において見られるように延伸率の増加とともに高温で安定な結晶型から低温で安定な結晶型への変換が起こっている⁵⁰⁾。しかしながらその逆の phase transformation, たとえば PE の orthorhombic から monoclinic への

第 17 図 (a) chain tilting, (b) cracking, および (c) fibering, *J. Polymer Sci.*, C15, 427 (1966)

第 18 図 単結晶の延伸 (a) a 軸に平行, (b) b 軸に平行 (Geil 著 Polymer Single Crystals, Interscience, New York (1963))

phase transitionは圧縮あるいは補助膜をつかったの変形において現われやすい^{14),70),76),77)}ように結晶格子を多軸的な応力下におくことが必要であると考えられる。twinning は結晶ラメラ内変形の中で最も配向に効果的な変形機構であろう。また Peterlin によって指摘されている⁷⁴⁾ように 10% 程度の伸張が説明可能である。しかしながら配向物においては瀬戸らおよび伊藤らによって検討されているように検出されるが^{76),77)}、無配向物については他の機構による配向との区別がつかず検出しにくい。いずれにしても 100% 前後に及ぶ変形には有効とは思われない。したがって前述したように tilting および cracking は非結晶鎖の伸張とともに大変形を行なうために重要な変形であろう。

8. 球晶内の結晶配向と変形機構⁶⁾

PE 球晶について考察する。未変形状態において延伸軸方向に対して結晶ラメラ軸の方位は平行から垂直まで順次変化する。上に述べたように結晶ラメラの変形には強い方向依存性がある。したがって延伸軸とのなす方位

第 19 図 球晶変形における延伸領域と圧縮領域

を第 19 図のように大きく分けて検討する。

8-1. 延伸方向に平行なラメラの変形

結晶 c 軸は常に延伸軸に対して垂直であり、結晶 c 軸が延伸方向へ配向するためには結晶 a 軸まわりの結晶 b および c 軸の回転を含む変形が起こらねばならない。この条件に適合する変形機構として次のものが考えられよう。

- i 結晶ラメラの cracking を伴う結晶 a 軸まわりの回転
- ii 折りたたみ結晶の繊維状結晶への転換
- iii 結晶 b 軸がやや傾いた場合は (010) または (110) 面の [001] 方向へのすべり変形

8-2. 延伸方向に垂直な結晶ラメラの変形

結晶ラメラのねじれ生長によって結晶 b 軸まわりに結晶 a および c 軸が回転して存在する。したがって結晶 c 軸が延伸方向にある場合は特別な変形は起こらないであろう。結晶 c 軸が延伸軸から傾いている場合には、結晶 b 軸まわりの結晶 a および c 軸の回転を含む変形がある。

- i 結晶 b 軸まわりの結晶ラメラの回転ねじれ
- ii (100) または (110) 面の [001] 方向へのすべり
- iii (001) 面の [100] 方向の結晶ラメラ間のすべり

8-3. 他の方向の結晶ラメラの変形

8-1. および 8-2. で述べた変形の他に 45° 方位に近づくに従って (001) 面の [010] 方向の結晶ラメラ間すべりが大きく寄与すると考えられる。

結晶ラメラ間のすべり変形は結晶ラメラの構造および tie chain の密度に大きく依存するであろう。特に 45° 方位方向は結晶ラメラ間のすべり応力が大きい。したがって Keller⁶⁾ および Peterlin⁷⁵⁾ によって指摘されるように球晶の変形が起こりやすいことが考えられる。しかしながら Kobayashi-Nagasawa¹³⁾、Hay-Keller⁶⁾ および Geil⁹⁾ の球晶変形の電子顕微鏡写真からは 45° 方向の変形が必ずしも優先的な変形とは考えられないが、延伸軸方向の円推側と延伸軸に垂直方向の円推側で 45° に

近い角度で変形機構を異にすることが推察される。

9. 球晶変形のモデル的考察

結晶性高分子の物理的、力学的性質を構造と結びつけ解釈するためには、先に述べた形態学的な変化および微結晶および非晶鎖の配向変化を定量的に表現することが必要である。このような目的は球晶変形をモデル的に表現し微結晶および非晶鎖の配向変化と比較することにより得られるであろう。最近ではX線回折によって得られる結晶各軸の延伸軸に対する配向分布と球晶変形モデルから予想される配向分布とを直接比較する試みもなされている^{80), 81)}。ここでは配向の平均的な挙動および配向分布と球晶変形のモデル的表現により予想される配向変化との比較を行なう。

9-1. アフィン変形

媒体の巨視的変形に伴う媒体中の何らかの配向単位の配向挙動を記述するには、従来のゴム弾性論における試料の巨視的変形に際して構造単位のマクロな変形表現に用いられたいわゆる比例定理の手法⁸²⁾を用いることが数学的表現の単純化をはかるために便利であろう。一方球晶の変形に際しての寸法変化において示したように少なくとも比較的変形率の小さい領域で球晶の外形の変化に対してはアフィン変形を適用するのがよい近似であろう。

いま、媒体中に直交座標 (X, Y, Z) を第 20 図のようにとり、媒体が X, Y および Z 方向にそれぞれ λ_1 , λ_2 , および λ_3 倍の変形を受けたとき、未変形時の単位体積の媒体中にランダムに存在した N 個の配向単位のうち、角 Q および ω 方向の単位立体角中に存在する配向単位の数 $N(Q, \omega)$ は Sasaguri らにより (16) 式のように与えられた。

$$N(Q, \omega) = \frac{N(\lambda_1 \lambda_2 \lambda_3)^2}{4\pi [\lambda_1^2 \lambda_2^2 \cos^2 Q_1 + \lambda_3^2 \sin^2 Q_1 \times (\lambda_2^2 \cos^2 \omega_1 + \lambda_1^2 \sin^2 \omega_1)]^{3/2}} \quad (16)$$

第 20 図 座標系と配向単位に対する角度

(16) 式は全く任意の変形様式を示している。

9-2. 理想一軸変形および理想シート変形

(16) 式においてたとえば PE について配向単位を微結晶にとり配向軸を結晶 c 軸とすることができる。Wilchinsky はこのようなモデルにより変形に際して体積一定を仮定して理想一軸変形および理想シート変形 (strip-biaxial) について計算を行なっている。変形に際して体積一定を仮定すると (16) 式にそれぞれ次の条件を代入することによって配向単位の分布関数 $N(Q, \omega)$ が計算可能である。

理想一軸変形

$$\lambda_1 \lambda_2 \lambda_3 = 1, \quad \lambda_1 = \lambda_2 = \lambda^{-1/2}, \quad \lambda_3 = \lambda \quad (17)$$

理想シート変形

$$\lambda_1 \lambda_2 \lambda_3 = 1, \quad \lambda_1 = \lambda^{-1}, \quad \lambda_2 = 1, \quad \lambda_3 = \lambda \quad (18)$$

同時二軸変形

$$\lambda_1 \lambda_2 \lambda_3 = 1, \quad \lambda_1 = \lambda_2 = \lambda, \quad \lambda_3 = \lambda^{-2} \quad (19)$$

ここで理想一軸変形についてさらに一般化するために Moore は (8) 式に示したパラメーター β' を導入した。以下一軸変形についてのみ示す。

$$\beta' = \lambda_1^2 \lambda_3 = [(1-2\kappa)\lambda + 2\kappa]$$

$$\lambda_1 = \lambda_2, \quad \lambda_3 = \lambda \quad (20)$$

ここに κ はポアソン比である。

したがって配向分布関数 $N(Q, \omega)$ は (21) 式となる。

$$N_1(Q, \omega) = \frac{N}{4\pi} \frac{\beta_2'}{[\beta_2' \lambda^{-2} \cos^2 Q_1 + \beta' \lambda \sin^2 Q_1]^{3/2}} \quad (21)$$

Z 軸 (延伸軸) に対する方向余弦二乗平均は (22) 式となる。

$$\langle \cos^2 Q \rangle = \frac{\lambda^3 / \beta'}{(\lambda^3 / \beta') - 1} \left\{ 1 - \frac{\tan^{-1}[(\lambda^3 / \beta') - 1]^{1/2}}{[(\lambda^3 / \beta') - 1]^{1/2}} \right\} \quad (22)$$

(22) 式は同じ変形率であってもポアソン比が減少するとともに $\langle \cos^2 Q \rangle$ が減少することを示している。

ここで配向単位を結晶分子鎖軸にとると、(22) 式において $\beta' = 1$ すなわち $\kappa = 0.5$ によって予想される配向挙動は膨潤 PVA, PSt, エチレン-プロピレンランダム共重合体および膨潤 PE などの比較的結晶性が低い、結晶ラメラ間の相互作用性が低いと思われる系の配向挙動とよく合致し、これは Kratky による floating rod model による配向に相当する。佐藤によってもほぼ同様のとりあつかいがなされている。したがってこれらの系において結晶ラメラをつなぐ連結鎖 (tie chain) によって変形が支配されるものと推定される。

9-3. アフィン変形の修正

isotactic-PP および PB-1 の無配向皮膜の延伸初期において複屈折が負値で極小値を示す特異現象、あるいは PE を始めとする高結晶性の球晶を含む皮膜の延伸初期の配向挙動の特異性を理解するためには、上述のような単純なモデルでは説明されず結晶高次組織の変形を反

映させる必要がある。

一方力学的な立場から考察すると通常のアフィン変形は homogeneous strain hypothesis を仮定した変形と考えられる。しかしながら結晶性高分子の力学的性質はむしろ homogeneous stress hypothesis に近いことを示しており、力学的な立場からもアフィン変形を修正すべきであろう。

アフィン変形の修正に際してはまず配向単位を何にとるかが問題となる。現在まで結晶分子鎖軸を配向軸とする場合と結晶ラメラ軸（結晶ラメラ生長軸）を配向軸とする場合との二通りの方法がある。以下に PE をモデル物質として述べる。

9-4. 結晶ラメラ軸を配向軸としたモデル

現在まで三つのモデルが提案されている。

9-4-1. Sasaguri-Hoshino-Stein⁷⁷⁾ および Sasaguri-Yamada-Stein⁸²⁾ のモデル

Sasaguriらは上述の複屈折の特異現象を表現するために、球晶の変形に際して配向単位として結晶ラメラ軸をとり、結晶ラメラ軸の配向に伴い結晶ラメラ軸（PEでは結晶 b 軸、PP では結晶 a 軸、以下は PE の結晶軸によって述べる）から結晶分子鎖軸（結晶 c 軸）への転換による phase transformation（折りたたみ結晶の分子鎖ときほぐし）を考慮して数式化を試みた。第21図(b)および(c)にそのモデルを示す。

未変形時の結晶ラメラ軸に対する繊維状結晶の分率を $X_{c,c,0}$ 、変形後のその分率を $X_{c,c}$ とし、結晶転換は球晶変形に際して未変形時の半径より大きい半径においてのみ起こると仮定すると (23) および (24) 式が得られる。

$$X_{c,c} = X_{c,c,0} \quad R < R_0 \quad (23)$$

$$X_{c,c} = X_{c,c,0} + \gamma[(R/R_0) - 1] \quad R \leq R_0 \quad (24)$$

ここでパラメーター γ は折りたたみ結晶から繊維状結晶への転換の容易さを示すコンプライアンスである。高原らは (23) および (24) 式をさらに連続関数型への修正を試みているが⁵⁸⁾ ここでは省略して、(23) および (24) 式を用いさらに Moore³⁸⁾ による β' を導入した結

晶各軸の配向および複屈折挙動の数式化を示す。

i) 結晶 b 軸の配向 結晶 b 軸と延伸軸 Z とのなす角を β とし、結晶ラメラ中の繊維状結晶中の結晶 b 軸がラメラ軸と延伸軸とを含む平面となす角を k 、 k の分布を $M(k)$ とすると $\cos \beta$ は (25) 式および $\langle \cos^2 \beta \rangle$ は (26) 式で与えられる。

$$\cos \beta = \cos k \cdot \sin \Omega \quad (25)$$

$$\begin{aligned} \langle \cos^2 \beta \rangle &= \int_0^\pi N(\beta) \cos^2 \beta d\beta \\ &= \int_0^\pi \int_{\theta=0}^{2\pi} N'(\Omega, k) \sin^2 \Omega \cos^2 k dk d\Omega \\ &= \int_0^\pi N_2(\Omega) \sin^3 \Omega \left\{ \int_0^{2\pi} M(k) \cos^2 k dk \right\} d\Omega \\ &= \int_0^\pi N_2(\Omega) \sin^3 \Omega \langle \cos^2 k \rangle d\Omega \quad (26) \end{aligned}$$

ここで $M(k)$ を λ および Ω の何らかの関数に仮定することが合理的であろう。ここでは結晶転換後の繊維状結晶構造の仮定から $M(k)$ としてランダム分布を仮定すると (27) 式を得る。

$$\langle \cos^2 k \rangle = \frac{1}{2} \quad (27)$$

したがって $\langle \cos^2 \beta \rangle$ は (28) 式となる。

$$\langle \cos^2 \beta \rangle = \int_0^\pi N_2(\Omega) \sin^3 \Omega \left(\frac{1}{2} \right) d\Omega \quad (28)$$

一方ラメラ中の折りたたみ結晶中では、ラメラのねじれにかかわらず結晶 b 軸は常にラメラ軸に一致するので $\langle \cos^2 \beta \rangle$ は (18) 式で与えられる。

$$\langle \cos^2 \beta \rangle = \int_0^\pi N_1(\Omega) \sin \Omega \cos^2 \Omega d\Omega \quad (29)$$

したがって (28) および (29) 式によって表わされる $\langle \cos^2 \beta \rangle$ にそれぞれ分率を考慮すると (30) 式を得る。

$$\begin{aligned} \langle \cos^2 \beta \rangle &= \frac{1}{N} \left[\int_0^\pi (1 - X_{cc}) N(\Omega) \sin \Omega \cos^2 \Omega d\Omega \right. \\ &\quad \left. + \int_0^\pi X_{cc} N(\Omega) \sin^3 \Omega \left(\frac{1}{2} \right) d\Omega \right] \quad (30) \end{aligned}$$

ここで先の Moore の β' を導入して一般的な記述を行なうと、 R/R_0 は (31) 式で示される。

$$R/R_0 = (\lambda^{-2} \cos^2 \Omega + \lambda \beta'^{-1} \sin \Omega)^{-1/2} \quad (31)$$

したがって結晶 b 軸の配向係数 F_β は (32) 式となる。

$$\begin{aligned} F_\beta &= \frac{3\langle \cos^2 \beta \rangle - 1}{2} \\ &= \frac{3\langle \cos^2 \Omega \rangle - 1}{2} \left(1 + \frac{3\gamma}{2} \right) + \frac{3}{2} \cdot \frac{\gamma \lambda}{2} \\ &\quad \times \left[1 - \frac{3a+1}{2} \left(1 - \frac{a^{1/2} \tanh^{-1} a^{-1/2}}{\lambda^3/\beta'} \right) \right] \\ &\quad + \frac{3}{2} X_{c,c,0} \frac{3\langle \cos^2 \Omega \rangle - 1}{2} \quad (32) \end{aligned}$$

$$a = (\lambda^3/\beta') [(\lambda^3/\beta') - 1] \quad (33)$$

第 21 図 各球晶変形に用いられた各ユニットの変形モデル

さらに結晶 a 軸の配向係数 F_a は (34) 式となる。

$$F_a = \frac{3\langle \cos^2 \alpha \rangle - 1}{2} = \frac{1 - 3\langle \cos^2 Q_\lambda \rangle}{4} \quad (34)$$

ii) 結晶 c 軸の配向 Kawai らは低密度 PE の結晶各軸の配向係数の実測値と (30) および (31) 式において $\beta=1$ とした計算値との比較を行なった結果、結晶 a 軸が計算値よりさらに進むことおよび $X_{c,c,0}$ を相当大きな値にしないかぎり実測値を説明しえないことを示した⁴⁵⁾。

Sasaguri ら⁸²⁾ はこれらの不備を補うためさらに結晶 b 軸まわりの結晶 a および c 軸の回転機構をパラメーター g により導入した。パラメーター g は (35) 式で与えられる。

$$g = 2\langle \cos^2 \kappa \rangle - 1 = \eta(\lambda - 1) \sin^2 Q_\lambda \quad (35)$$

ここで κ は結晶 c 軸と延伸軸およびラメラ軸とでつくる平面とのなす角である。さらに η は回転のしやすさのパラメーターである。この結果結晶 c 軸の配向係数 F_c は (36) 式となる。

$$\begin{aligned} F_c = & \frac{3\langle \cos^2 \varepsilon \rangle - 1}{2} = \frac{1}{2} \cdot \frac{3\langle \cos^2 Q_\lambda \rangle - 1}{2} \\ & \times \left[1 + \eta \frac{\lambda - 1}{2} (2\gamma - a(1 + 3\gamma)) \right] - \frac{3\langle \cos^2 \beta \rangle - 1}{2} \\ & \times \left[1 - \eta(\lambda - 1)(a - 1) \right] + \frac{\eta(\lambda - 1)}{2} \cdot \frac{\gamma + 1}{2} \\ & + X_{c,c,0} \left[\frac{3\langle \cos^2 Q_\lambda \rangle - 1}{2} \left(\frac{3}{2} + \frac{\eta(\lambda - 1)(1 - 3a)}{4} \right) \right. \\ & \left. - \frac{1}{2} \cdot \frac{\eta(\lambda - 1)}{2} \right] \quad (36) \end{aligned}$$

この場合結晶 a 軸の配向係数は (32) および (36) 式から計算得る。

iii) 実験結果との比較 (32), (36) および (12) 式により結晶 a, b および c 軸の配向の球晶の変形倍率 λ に対する変化を算出することができる。第 22 図 (a) および (b) にパラメーター γ , η および $X_{c,c,0}$ の値を適当に仮定し計算した結晶 b および c 軸の配向挙動と著者らの実験結果との比較を示す²⁸⁾。ここで球晶の変形率は皮膜の延伸率と同じとしている。

結晶 b 軸の配向挙動の理論と実験結果を比較すると、パラメーター $X_{c,c,0}$ および γ の値をかなり大きくとらないかぎり結晶 b 軸の負配向は得られないことがわかる。たとえば $X_{c,c,0}=0$, $\gamma=0$ では球晶の未変形時に結晶ラメラはすべて折りたたみ結晶からなり、球晶の変形とともに結晶ラメラ軸が結晶転換することなく延伸軸に配向することを意味し、結晶ラメラ軸 (b 軸) の強い正配向を与える。一方結晶 c 軸の配向挙動を比較すると変形初期では η はほぼ 0, γ は比較的大きい値とし、ともに変形倍率とともに増大すると考えると実験結果をよく説明する。

換言すれば Sasaguri ら^{67), 82)} のモデル的表現は

第 22 図 Moore による Stein らのモデルによる結晶配向挙動, *J. Polymer Sci.*, 5, A-2, 711 (1967)

(a) 球晶中の結晶ラメラは未変形時においても約 50% 程度の繊維状結晶を含む

(b) 主として球晶側面での結晶ラメラの回転を伴う変形は球晶変形初期にはほとんど起こらないが

(c) 主として球晶内の延伸軸に近い結晶ラメラ軸の延伸に伴うマイクロネッキングによる分子鎖ときほぐしは球晶変形初期においても容易に起こり λ の増大に対しては η 増大 γ はほぼ一定値をとることが結論されよう。

9-4-2. 複屈折

Sasaguri らが複屈折に対して同じモデルにより計算し⁶⁷⁾ Moore が一般化²⁸⁾ した式を (37) 式に示す。

第 23 図 (a) 延伸温度の差異による複屈折変化の差異, (b) Stein らのモデルによる複屈折の計算値, *J. Appl. Phys.*, **35**, 47 (1964)

$$\Delta = \Delta_u \left[\frac{3\langle \cos^2 \mathcal{Q}_\lambda \rangle - 1}{2} \right] + \frac{2}{3} [\Delta_s - \Delta_u] \times \left[\frac{3\langle \cos^2 \mathcal{Q}_\lambda \rangle - 1}{2} - \frac{3\langle \cos^2 \beta \rangle - 1}{2} \right] \quad (37)$$

ここで Δ_u および Δ_s は (38) および (39) 式で与えられ, それぞれ球晶の半径方向に結晶 b 軸および結晶 c 軸を有する場合の複屈折を示す。

$$\Delta_u = n_b - \frac{n_a + n_c}{2} \quad (38)$$

$$\Delta_s = n_c - \frac{n_a + n_b}{2} \quad (39)$$

第 23 図 (b) は (37) 式に (19) および (34) 式を代入し, $\beta' = 1$ として r を変化させた計算値の変化と PP 皮膜について延伸温度を変化させた場合の複屈折変化との比較を示す。これからわかるように延伸温度が上昇に伴う複屈折変化は, r すなわち変形のしやすさのパラメーターを大きくとれば定性的に説明される。PP および PB-1 皮膜の経時効果による複屈折変化も同様に説明できる。

9-4-3. Oda-Nomura-Kawai のモデル⁴⁹⁾

上述 Sasaguri ら⁶⁷⁾のモデルと同様配向単位を結晶ラメラ軸にとり, 結晶ラメラの配向に伴い結晶 a 軸まわりおよび b 軸まわりの回転を考慮したもので観念的には Sasaguri らのモデルにおける急激な結晶転換を微結晶の a 軸まわりの回転におきかえたモデルといえよう。したがって詳しい定式化の説明は省略し Moore により一般化された結果のみを示す。そのモデルを第 21 図 (b) および (d) に示す。

たとえば結晶 a 軸の延伸軸に対する余弦二乗平均は (40) 式で示される。

$$\langle \cos^2 \alpha \rangle = (2/N) \left[\int_{\theta_0}^{\theta_0} N(\mathcal{Q}_\lambda) \sin^3 \mathcal{Q}_\lambda (1/2) f_a^n d\mathcal{Q}_\lambda + \int_{\theta_0}^{\pi/2} N(\mathcal{Q}_\lambda) \sin^3 \mathcal{Q}_\lambda (1/2) f_a^{-n} d\mathcal{Q}_\lambda \right] \quad (40)$$

ここで $\mathcal{Q}_0$ は $R = R_0$ となる角で (41) 式で与えられる。

$$\mathcal{Q}_0 = \cos^{-1} \left[\left(\frac{\lambda^3 \beta'^{-1} - \lambda^3}{\lambda^3 \beta'^{-1} - 1} \right)^{1/2} \right] \quad (41)$$

n は結晶 b 軸まわりの回転のしやすさであり, f_a は回転の程度を表わすパラメーターで円椎体の立体角変化の

第 3 表

n	$(3\langle \cos^2 \alpha \rangle - 1)/2$
$\frac{1}{3}$	$\frac{3}{4} \left(\frac{\beta}{\lambda^3} \right) \left[a + (1-a)^{1/2} \tanh^{-1} \left(\frac{1}{a} \right)^{1/2} \right] + \frac{3}{4} \left(\frac{\beta}{\lambda^3} \right)^{1/3} \left[a - 1 + \frac{1}{2} \left(\frac{\beta}{\lambda^3} \right)^{1/3} (1+a) a^{1/2} \tanh^{-1} \left(\frac{\cos \theta_0}{a^{1/2}} \right) + \frac{3}{4} \left(\frac{\beta}{\lambda^3} \right)^{1/3} a \left(\frac{1-a}{2} \right)^{1/3} \frac{\cos \theta_0}{(a - \cos^2 \theta_0)} - \cos \theta_0 \right] - \frac{1}{2}$
1	$\frac{3}{16} \left(\frac{a^2 \beta}{\lambda^3} \right) \left\{ \frac{(1-a) \cos \theta_0}{(a - \cos^2 \theta_0)^2} + \left(\frac{3+a}{2a} \right) \left[\frac{\cos \theta_0}{a - \cos^2 \theta_0} + a^{-1/2} \tanh^{-1} \left(\frac{\cos \theta_0}{a^{1/2}} \right) \right] \right\} + \frac{1}{4} \cos \theta_0 (\cos^2 \theta_0 - 3)$
$m+n$	$(3\langle \cos^2 \beta \rangle - 1)/2$
$\frac{1}{3}$	$\frac{3a}{2} \left(\frac{\beta}{\lambda^3} \right)^{1/3} \left[\cos \theta_0 - 1 + a^{1/2} \tanh^{-1} (a^{-1/2}) - a^{1/2} \tanh^{-1} (a^{-1/2} \cos \theta_0) \right] + \frac{3a^{3/2}}{2} \left(\frac{\beta}{\lambda^3} \right)^{1/2} \left\{ \frac{\cos \theta_0}{(a - \cos^2 \theta_0)^{1/2}} - \tan^{-1} \left[\frac{\cos \theta_0}{(a - \cos^2 \theta_0)^{1/2}} \right] \right\} - \frac{1}{2}$
1	$\frac{3}{2} \left(\frac{\beta}{\lambda^3} \right)^{1/2} \left(\frac{\lambda^3 \beta}{(\lambda^3 \beta) - 1} \right)^{3/2} \left\{ \frac{\cos \theta_0}{(a - \cos^2 \theta_0)^{1/2}} - \tan^{-1} \left[\frac{\cos \theta_0}{(a - \cos^2 \theta_0)^{1/2}} \right] \right\} - \frac{1}{2} \cos^3 \theta_0$

第 24 図 Moore による Oda らのモデルによる結晶配向挙動, *J. Polymer Sci.*, 5, A-2, 711 (1967)

関数として次式のように与える。

$$f_D(\lambda, \omega) = (R_0/R)^3 \lambda_1 \lambda_2 \lambda_3 = (R_0/R)^3 \beta' \quad (42)$$

一方結晶 b 軸の延伸軸に対する方向余弦の二乗平均は (43) 式で示される。

$$\begin{aligned} \langle \cos^2 \beta \rangle = & (2/N) \left[\int_0^{\pi/2} N(Q_\lambda) \sin Q_\lambda \cos^2 Q_\lambda f_D^{(m+n)} dQ_\lambda \right. \\ & \left. + \int_{\pi/2}^\pi N(Q_\lambda) \sin Q_\lambda \cos^2 Q_\lambda dQ_\lambda \right] \quad (43) \end{aligned}$$

ここで m は結晶軸まわりの結晶 b および c 軸の回転のしやすさを示すパラメーターである。

第 3 表に $F_\alpha = (3\langle \cos^2 \alpha \rangle - 1)/2$ および $F_\beta = (3\langle \cos^2 \beta \rangle - 1)/2$ を種々の n および m について示す。

第 24 図は第 3 表各式の計算結果と実験結果との比較を示す。比較の結果、球晶の変形倍率の増大とともに n の値を $0 \rightarrow 2$, $m+n$ の値を $1 \rightarrow 2$ すなわち m を $1 \rightarrow 0$ に変化させればほぼ実験結果を記述しうることがわかる。

以上結論的に次のことが示される。

(a) 球晶は未変形時においては結晶ラメラはすべて結晶 b 軸がラメラ軸となっている。

(b) 球晶の変形初期においては結晶ラメラの結晶 a 軸まわりの結晶 b および c 軸の回転が優先的に起こり、

結晶ラメラ軸 (b 軸) まわりの結晶 c 軸および a 軸の回転はほとんど起こらない。

(c) 変形の増大とともに結晶ラメラのねじれが顕著になり、結晶 a 軸まわりの回転は減退する。

9-4-4. 多重殻モデル

2-3. ですでに述べたように球晶の変形はみかけ上均一変形であっても中心部ほど変形倍率が大いという観察結果がある。これに対して Wilchinsky によって提案された多重殻モデルと著者らのモデルを組合せたモデル⁵⁰⁾を考えることができる。その計算結果から球殻数を増加することにより各結晶軸の配向挙動を強調することができる。この場合は一般に球殻数が配向単位の大きさと関連するものと考えられよう。

9-5. 結晶分子鎖軸を配向軸としたモデル⁵⁹⁾

9-5-1. 伸張変形に伴う配向挙動

上述したように結晶性の高い場合と低い場合で異なったモデルにより説明されることを示した。しかしながらたとえば 4-6. で示したように種々の環境条件で結晶各軸の配向挙動が異なることを説明するためには同じモデルにより説明できることが望ましい。ここで結晶 c 軸を配向軸としたモデルを考えてみる。

いま第 25 図に示すように結晶面が互いに向い合った二つの微結晶 (二つの微結晶は互いに連結鎖でつながれている) の中心を結ぶベクトルを考える。このベクトルは一軸伸張に際してアフィン変形則に従うと考えられる。ここで結晶性が低く一つの微結晶が他の微結晶あるいは連結鎖により特別な制約を受けないと考えられる場合には結晶分子鎖軸とベクトルの方向が一致しアフィン変形則に従い、この場合を一つの基準状態と考えることにする。これは Kratky の floating rod model⁵⁵⁾ あるいは Wilchinsky の理想一軸変形⁵⁹⁾ と一致する。PE の結晶各軸に対して第 21 図のように角度を定義すると方向余弦二乗はそれぞれ次式となる。

$$\cos^2 \alpha = \sin^2 Q_\lambda \langle \overline{\cos^2 \xi'} \rangle = \frac{1}{2} \sin^2 Q_\lambda \quad (44)$$

$$\cos^2 \beta = \sin^2 Q_\lambda \langle \overline{\sin^2 \xi'} \rangle = \frac{1}{2} \sin^2 Q_\lambda \quad (45)$$

$$\cos^2 \epsilon = \cos^2 Q_\lambda \quad (46)$$

しかしながら結晶性が高くなると結晶ラメラおよび結晶ラメラ間連結鎖の性状変化による効果により二つの微結晶間の相互作用性が増大し結晶各軸が特殊な配向挙動を示すようになると考えられる。すなわち結晶ラメラの異方性が顕著になるとともに系における密度の増加をもたらす。したがって相連なる二つの結晶ラメラ間の間隔が減少するとともに接触面積が増大し結晶ラメラ間に方向性をもった相互すべりが起こりやすくなると考えられる。さらに結晶ラメラ間の有効連結鎖の分布密度の増加

第 25 図 配向単位モデルおよび角 Ω_0 , Ω_λ , ω_0 , ω_λ および ξ' の定義

およびその長さの減少とともに、伸張に伴う連鎖の緊張は低結晶性の場合と比べて著しくなるであろう。したがってここでさらに結晶の a 軸および b 軸まわりの回転を考慮することにより修正する必要がある。

定式化に際しては非晶鎖の緊張に依存すると考えられる回転の項と結晶ラメラ間のすべりによる回転の項に分けて考える。

非晶鎖の緊張による回転は第 26 図に示されるように試料に固定した O-X, Y, Z 座標系 (Cartesian) と微結晶内に固定した O-x, y, z 座標系 (Cartesian) を Euler 角 (Ω_λ , ξ' , ω_λ) により関係づけ、さらに結晶 a 軸 (x 軸) および b 軸 (y 軸) まわりの回転操作により定式化される。

回転に際して結晶の a 軸まわりおよび b 軸まわりのどちらを優先させるかにより異なる結果を得る。実際の回転が両者の中間であることを考え、両者についてそれぞれ計算を行ない、結晶 a および b 軸の延伸軸 Z に対する方向余弦二乗に対する結晶 a 軸まわりの回転が優先するパラメーター (分率) を w で表わすと次式となる。

第 26 図 角 Ω_λ , ω_λ , ξ' および結晶 a 軸および b 軸まわりの回転角 k_1 および k_2 の定義

$$\cos^2 \alpha' = \frac{1}{2} \sin^2 \Omega_\lambda \cos^2 k_2 + \cos^2 \Omega_\lambda \sin^2 k_2 - w \sin^2 k_2 \sin^2 k_1 \left(1 - \frac{3}{2} \sin^2 \Omega_\lambda \right) \quad (47)$$

$$\cos^2 \beta' = \frac{1}{2} \sin^2 \Omega_\lambda \cos^2 k_1 + \cos^2 \Omega_\lambda \sin^2 k_1 + (1-w) \left\{ \frac{1}{2} \sin^2 \Omega_\lambda \sin^2 k_1 \sin^2 k_2 - \cos^2 \Omega_\lambda \sin^2 k_1 \cos^2 k_2 \right\} \quad (48)$$

ここで結晶 a 軸および b 軸まわりの回転角 k_1 および k_2 は延伸軸 Z と z 軸とのなす角 Ω_λ に依存すると考えられ、 Ω_λ が 90° に近いほど大きくなるであろう。さらに k_1 および k_2 は球晶の変形率 λ に依存すると考えられる。したがって k_1 および k_2 を次式で近似する。

$$\sin^2 k_1 = \eta_1 (\lambda - 1) \sin^2 \Omega_\lambda \quad (49)$$

$$\sin^2 k_2 = \eta_2 (\lambda - 1) \sin^2 \Omega_\lambda \quad (50)$$

η_1 および η_2 はそれぞれ結晶 a および b 軸まわりの微結晶の回転のコンプライアンスである。

一方結晶ラメラ面にそったすべり変形による回転はラメラ面にそったせん断応力の関数と考えられる。せん断応力 τ は延伸軸にそった伸張応力 σ に対して一般に次式となる⁹²⁾。

$$\tau = \sigma \sin \Omega_\lambda \cos \Omega_\lambda \quad (51)$$

したがってせん断応力によりもたらされる配向変化は結晶 a および b 軸の方向余弦二乗に比較して次式と仮定できよう。

$$\Delta(\cos^2 \alpha) = \eta_1' (\lambda - 1) \cos^2 \Omega_\lambda \sin^2 \Omega_\lambda \quad (52)$$

$$\Delta(\cos^2 \beta) = \eta_2' (\lambda - 1) \cos^2 \Omega_\lambda \sin^2 \Omega_\lambda \quad (53)$$

η_1' および η_2' はそれぞれ結晶 a および b 軸方向のすべりのコンプライアンスである。

ここで (47) および (48) 式にそれぞれ (52) および (53) 式を加え、(49) および (50) 式を代入した後、高次の項を省略すると次式を得る。

$$\cos^2 \alpha \cong \frac{1}{2} \sin^2 \Omega_\lambda \{ 1 - \eta_2 (\lambda - 1) \sin^2 \Omega_\lambda + 2(\eta_2 + \eta_1') (\lambda - 1) \cos^2 \Omega_\lambda \} \quad (54)$$

$$\cos^2 \beta \cong \frac{1}{2} \sin^2 \Omega_\lambda \{ 1 - \eta_1 (\lambda - 1) \sin^2 \Omega_\lambda + 2(\eta_1 + \eta_2') (\lambda - 1) \cos^2 \Omega_\lambda \} \quad (55)$$

(54) および (55) 式を (44) および (45) 式と比較することにより { } 内は基準状態からの背位を表わす関数と考えることができる。ここで背位を表わす関数をそれぞれ G_α および G_β とすると次式となる。

$$\cos^2 \alpha = \frac{1}{2} \sin^2 \Omega_\lambda G_\alpha \quad (56)$$

$$\cos^2 \beta = \frac{1}{2} \sin^2 \Omega_\lambda G_\beta \quad (57)$$

G_α および G_β を未変形時の角 Ω_0 をもちいて次式で

近似する。

$$G_{\alpha} \cong \{1 - \eta_2(\lambda - 1) \sin^2 Q_0 + 2(\eta_2 + \eta_1')(\lambda - 1) \cos^2 Q_0\} \quad (58)$$

$$G_{\beta} \cong \{1 - \eta_1(\lambda - 1) \sin^2 Q_0 + 2(\eta_1 + \eta_2')(\lambda - 1) \cos^2 Q_0\} \quad (59)$$

上式の近似により結晶のa軸およびb軸まわりの回転の程度および回転のコンプライアンスの球晶の各変形率および非回復ひがみ率に対して明確な比較が可能となる。

以上により結晶aおよびb軸の各配向係数は次式において η_1 , η_2 , η_1' および η_2' に適当な数値を代入することにより計算が可能である。

$$F_{\alpha} = \frac{1}{N/2} \left[\int_0^{\pi/2} \int_0^{\pi/2} N(Q_{\lambda}, \omega_{\lambda}) P_2(\cos^2 \alpha) \times \sin Q_{\lambda} dQ_{\lambda} d\omega_{\lambda} \right] \quad (60)$$

$$F_{\beta} = \frac{1}{N/2} \left[\int_0^{\pi/2} \int_0^{\pi/2} N(Q_{\lambda}, \omega_{\lambda}) P_2(\cos^2 \beta) \times \sin Q_{\lambda} dQ_{\lambda} d\omega_{\lambda} \right] \quad (61)$$

N は微結晶中心間ベクトルの総数であり、 $N(Q_{\lambda}, \omega_{\lambda})$ は角 Q_{λ} および ω_{λ} の分布関数である。

9-5-2. 変形した球晶の弾性回復に伴う配向回復挙動

変形した球晶が弾性回復する際に相連なる二つの微結晶中心間ベクトルはアフィン変形に従って弾性回復すると考えられる。さらに結晶a軸およびb軸まわりの回転も同時に部分的に弾性回復すると考えられる。したがって球晶が弾性回復する前の変形率を λ_m とすると(58)および(59)式は次式となる

$$G_{\alpha, m} = [1 - (\lambda_m - 1) \{ \eta_2 \sin^2 Q_0 - 2(\eta_2 + \eta_1') \cos^2 Q_0 \}] \quad (62)$$

$$G_{\beta, m} = [1 - (\lambda_m - 1) \{ \eta_1 \sin^2 Q_0 - 2(\eta_1 + \eta_2') \cos^2 Q_0 \}] \quad (63)$$

変形した球晶の弾性回復に伴う結晶aおよびb軸まわりの微結晶の回転の非回復率をそれぞれ γ_1 および γ_2 としせん断応力による変形は非回復性であると仮定すると弾性回復後 G_{α} および G_{β} は次式となる。

$$G_{\alpha, m, \gamma_2} = [1 - (\lambda_m - 1) \{ \gamma_2 \eta_2 \sin^2 Q_0 - 2(\eta_2 \gamma_2 + \eta_1') \cos^2 Q_0 \}] \quad (64)$$

$$G_{\beta, m, \gamma_1} = [1 - (\lambda_m - 1) \{ \gamma_1 \eta_1 \sin^2 Q_0 - 2(\eta_1 \gamma_1 + \eta_2') \cos^2 Q_0 \}] \quad (65)$$

第4表

Y-O-S 膨潤状態	Y-C-5 電子線照射(少)	M-O-S 潤膨
Y-20 延伸温度 20°C	Y-C-80 〃 (多)	M-20 潤延伸温度 20°C
Y-62 〃 62°C	Y-C-5-S 〃 膨潤	M-72 〃 72°C
Y-84 〃 84°C	Y-C-80-S 〃 〃	M-92 〃 92°C

Y- 低密度 PE, M- 高密度 PE

第27図 結晶b軸まわりの回転のコンプライアンス η_2 の伸張率依存性

第28図 結晶b軸まわりの回転の非弾性回復率の伸張率依存性

9-5-3. 実験との比較

第27図および第28図に低密度PE(Y)および高密度PE(M)の種々の環境条件における皮膜の一軸伸張および緊張弛緩に伴う結晶a軸の配向および配向回復挙動についての回折結果を示す。回折に際して $\eta_1' = 0$ すなわち結晶ラメラ面間のすべりによる結晶a軸の配向に対する寄与がないと仮定して、実験値に最もよくあうように η_2 を定めたものである。試料の記号については第4表に示す。

第27図から明らかなことは各試料について系統的な結果が得られ、Y-20, Y-62, M-20などの η_2 が皮膜の伸張率20~60%において極大を示し、かつ2以上の大きな値を示すグループとY-O-S, Y-84などの η_2 が極値を示さずかつ値も小さいグループに分かれる。先の極大を示すグループは結晶ラメラの完全度が比較的良好と考えられ、ラメラ単位の変形が著しいと考えられる。後者は結晶ラメラの完全度がわるくラメラ内微結晶単位の変形が著しい。

と考えられる。さらに η_2 の極大は結晶 ラメラのよじれほどけを暗示しているのであろう。この結果は Stein らの動的 X 線回折法による動的配向係数の皮膜の静的に印加される伸張率依存性の結果⁹³⁾とよく対応している。

第 28 図は結晶 b 軸まわりの回転の非回復率 γ_2 の伸張率依存性を示す。 η_2 が極大を示すグループは γ_2 が 1 以下を示し弾性回復性を示し、極大を示さないグループは 1 ないしは 1 より大きく、結晶 b 軸まわりの変形が塑性変形であるばかりでなくさらに再配向を考慮すべきことを暗示している。

結晶 b 軸の配向挙動に対する回折についても系統的な結果が得られている。

10. 球晶変形モデルと配向分布⁹⁴⁾

上述の球晶変形モデルにおいては結晶各軸の延伸軸に対する方向余弦の二乗平均により実験値との比較を行なった。しかしながら同じ配向係数であっても同じ配向分布をもつとわがざらない。したがてより高次の配向係数を求めるか、直接配向分布により比較を行なうことが最近試みられている。微結晶に対する任意の逆格子ベクトルの分布が得られるという点を利用して、Roe らによる級数展開による方法を用いる。Legendre の多項式に展開したときの展開係数を w_{2l} とし、配向単位の延伸軸に対する分布関数を $N(Q_\lambda)$ とすると単純一軸配向の場合次式となる。

$$w_{2l} = \int_0^\pi N(Q_\lambda) P_{2l}(\cos Q_\lambda) \sin Q_\lambda dQ_\lambda \quad (66)$$

ここで j 番目の結晶軸に対する展開係数は

$$Q_{2l}^j = w_{2l} P_{2l}(\cos \theta_j) \quad (67)$$

ここに θ_j は配向単位と j 番目の結晶軸とのなす角である。したがって j 番目の結晶軸の配向分布関数 q_j は次式となる。

$$q_j(\cos Q_\lambda) = \sum_{l=0}^{\infty} Q_{2l}^j P_{2l}(\cos Q_\lambda) \frac{4l+1}{2} \quad (68)$$

11. お わ り に

以上前半において結晶性高分子の変形機構を種々の構造単位から検討を行ない、後半で球晶変形のモデル的な取扱について述べた。序にも述べたように未知の面があまりにも多く、独断的な推論を多く含んだ。特に結晶性高分子においても非晶鎖（あるいは領域）の変形に対する寄与は大きいと考えられ、いかにして知見を得るかは残された大きな問題である。

後半に述べた球晶変形に対するモデル的表現は変形に伴う光学的性質あるいは力学的性質な物理的性質の変化を定量化するばかりでなく、変形機構、ひいては構造を解明するために重要な課題であらう。最近では電子計算機が普及しモデル計算が非常に容易となった。したがっ

て具体的な球晶変形モデルにより力学的性質の理論計算を行ない、逆に非結晶鎖の性状の推定を行なうこともできよう。さらに最後にふれた配向分布関数の段階で実測値とモデル計算から得られる値を比較検討することはより厳密で多くの情報が得られる。

文 献

- 1) E. W. Fischer: *J. Polymer Sci.*, **34**, 721 (1959); E. P. Pice: *J. Polymer Sci.*, **37**, 71 (1959); **39**, 139 (1959); H. D. Keith, F. J. Padden: *J. Polymer Sci.*, **39**, 101, 123 (1959); A. Keller: *J. Polymer Sci.*, **17**, 291, 351, 447 (1955); Y. Fujiwara: *J. Appl. Polymer Sci.*, **4**, 10 (1960); A. Keller, S. Sawada: *Makromol. Chem.*, **74**, 174 (1964)
- 2) P. H. Geil: *Polymer Single Crystal*, Ch. 4 and 7, Interscience, New York (1963); 瀬戸, 高分子物性 II (小野木他編, 化学同人), Ch. 7, pp. 161 (1965)
- 3) 小田 隆, 河合弘勉: 繊維学会誌, 繊維と工業, **21**, S 287 (1965)
- 4) R. S. Stein: *J. Polymer Sci.*, **C 15**, 185 (1966)
- 5) P. H. Lindenmeyer, S. Lustig: *J. Appl. Polymer Sci.*, **9**, 227 (1965); J. L. Cooney: *J. Appl. Polymer Sci.*, **8**, 1889 (1964); 高原弘和, 山口 豊, 福島昭夫, 河合弘勉: 繊維学誌, 印刷中
- 6) I. L. Hay, A. Keller: *Kolloid-Z. Z. für Poly.*, **204**, 43 (1965)
- 7) R. J. Samuels: *J. Polymer Sci.*, **A 3**, 1741 (1965); **6**, A-2, 1101 (1968)
- 8) K. O'Leary, P. H. Geil: *J. Macromol. Sci.-Phys.*, **B2** (2), 261 (1968)
- 9) H. D. Keith, J. Padden: *J. Polymer Sci.*, **41**, 525 (1959)
- 10) Y. F. Yu, P. Ullman: *J. Polymer Sci.*, **60**, 55 (1962)
- 11) P. H. Harris, J. H. Magill: *J. Polymer Sci.*, **54**, S 47 (1961)
- 12) K. Kobayashi, T. Nagasawa: *J. Polymer Sci.*, **C 15**, 163 (1966)
- 13) 小林恵之助: 高分子の物性 (中島他編), Ch. 11, 216 (1962)
- 14) I. Ingram, A. Peterlin: *J. Polymer Sci.*, **B 2**, 739 (1964)
- 15) 高島直一: 高分子, **12**, 663 (1963)
- 16) J. A. Runsock, J. A. D. Hansen: *J. Polymer Sci.*, **A 3**, 647 (1965)
- 17) R. G. Crystal, D. Hansen: *J. Appl. Phys.*, **38**,

- 3103 (1967)
- 18) R.G. Crystal, D. Hansen: *J. Polymer Sci.*, **6**, A-2, 981 (1968)
 - 19) Y.A. Zubov et al.: *J. Polymer Sci.*, **C 16**, 2215 (1967)
 - 20) R.S. Moore: *J. Polymer Sci.*, **A 1**, 4093 (1965)
 - 21) 木下茂武, 馬越 淳: 織学誌, **23**, 189 (1967)
 - 22) R.S. Stein, M.B. Rhodes: *J. Appl. Phys.*, **31**, 1873 (1960); R.S. Stein et al.: *J. Polymer Sci.*, **C 13**, 1 (1966)
 - 23) R. J. Samuels: *J. Polymer Sci.*, **C13**, 37 (1966)
 - 24) 小田 隆, 坂口亘弘, 河合弘勉: 高化, **25**, 588 (1968)
 - 26) R.S. Moore, C. Gieniewski: *J. Polymer Sci.*, **C 13**, 55 (1966); R.S. Moore, C. Gieniewski: *J. Appl. Phys.*, **36**, 3022 (1965)
 - 27) 小田 隆, 茂木正彦, 森谷雅彦, 河合弘勉: 高化, **25**, 639 (1968)
 - 28) R.S. Moore: *J. Polymer Sci.*, **5**, A-2, 711 (1967)
 - 29) A. J. Brown: *J. Appl. Phys.*, **20**, 552 (1949)
 - 30) H. A. Nancarrow, R. A. Horstey: *Brit. J. Appl. Phys.*, **2**, 345 (1951)
 - 31) S. L. Aggarwal, G. P. Tilley, O. J. Sweeting: *J. Appl. Polymer Sci.*, **1**, 91 (1959)
 - 32) S. L. Aggarwal, G. P. Tilley, O. J. Sweeting: *J. Polymer Sci.*, **51**, 551 (1961)
 - 33) S. Hoshino et al.: *J. Polymer Sci.*, **58**, 185 (1962)
 - 34) I. L. Hay, A. Keller: *J. Mater. Sci.*, **1**, 41 (1966)
 - 35) B. A. Belbeoch, Guinier: *Makromol. Chem.*, **31**, 1 (1959)
 - 36) A. Keller: *J. Polymer Sci.*, **21**, 401 (1956)
 - 37) N. Kasai, M. Kakudo: *J. Polymer Sci.*, **A 2**, 1955 (1964)
 - 38) N. Kasai, M. Kakudo: *Repts. Progr. Polymer Phys. Japan*, **9**, 239 (1966)
 - 39) W.W. Moseley: *J. Appl. Polymer Sci.*, **3**, 266 (1960)
 - 40) R. S. Stein, F. H. Norris: *J. Polymer Sci.*, **21**, 381 (1956); R. S. Stein: *J. Polymer Sci.*, **31**, 335 (1958)
 - 41) P. H. Hermans, P. Platzek: *Kolloid-Z.*, **88**, 68 (1938)
 - 42) R. A. Sack: *J. Polymer Sci.*, **54**, 543 (1961); Z. W. Wilchinsky: *J. Appl. Phys.*, **30**, 792 (1959); S. Nomura, H. Kawai, I. Kimura, M. Kagiya: *J. Polymer Sci.*, **5**, A-2, 479 (1967); C. R. Desper, R. S. Stein: *J. Appl. Phys.*, **37**, 3990 (1966)
 - 43) 角戸正夫, 笠井暢民: 高分子X線回折, 丸善, Ch. 10 (1967)
 - 44) 高原弘和, 河合弘勉: 繊維と工業, **21**, S 120, S 177, S 235 (1965); 河合弘勉, 野村 : 繊維と工業, **22**, S 266, S 309 (1966)
 - 45) K. Fujino, H. Kawai, T. Oda, H. Maeda: Proc. 4th. Intern. Cong. Rheo., (E. H. Leed) Wiley New York, Part 3, 551 (1965)
 - 46) A. Peterlin, K. Sakaoku: *Kolloid-Z.*, **212**, 51 (1966); *J. Appl. Phys.*, **38**, 4152 (1967); K. Sakaoku, A. Peterlin: *J. Macromol. Sci.*, **B 1**, 103 (1967)
 - 47) I. Hay, A. Keller: *Nature*, **204**, 862 (1964)
 - 48) S. N. Zhurkov, et al.: *Soviet Phys. Doklady*, **8**, 1083 (1964); *Soviet Phys. Solid State*, **6**, 2881 (1965)
 - 49) T. Oda, S. Nomura, H. Kawai: *J. Polymer Sci.*, **A 3**, 1943 (1965)
 - 50) 高原弘和, 河合弘勉, 山田哲三: 織学誌, **23**, 102 (1967); **24**, 219 (1968)
 - 51) S. Nomura, H. Kawai: *J. Polymer Sci.*, **4**, A-2, 797 (1966)
 - 52) 高原弘和, 河合弘勉, 山田哲三: 織学誌, **24**, 261 (1968)
 - 53) W. R. Krigbaum: *J. Polymer Sci.*, **C 15**, 251 (1966)
 - 54) 坂口文雄, 辻 和一郎: 高化, **23**, 836 (1966)
 - 55) O. Kratky: *Kolloid-Z.*, **64**, 213 (1933)
 - 56) T. Oda, N. Sakaguchi, H. Kawai: *J. Polymer Sci.*, **C 15**, 232 (1966)
 - 57) H. Kawai, T. Oda, S. Nomura, T. Hashimoto: Pre-print of Scientific paper presented before the Intern. Symposium Macro. Chem. Tokyo-Kyoto, VIII, 90 (1966)
 - 58) 高原弘和, 河合弘勉, 山田哲三: 織学誌, **24**, 269 (1968)
 - 59) M. Takayanagi: Memoirs of the Faculty of Engineering, Kyushu Univ., **23**, 41 (1963)
 - 60) T. Oda, H. Kawai: *Repts. Progr. Polymer Phys. Japan*, **10**, 219 (1967)
 - 61) T. Oda, H. Kawai: *Repts. Progr. Polymer Phys. Japan*, **11**, 187 (1968)
 - 62) O. Hendus: *Kolloid-Z.*, **165**, 32 (1959)
 - 63) I. Hay, A. Keller: *J. Maths. Sci.*, **2**, 538 (1967)
 - 64) E. W. Fischer, G. H. Schmidt: *Angew. Chem.*, **74**, 551 (1962)
 - 65) I. Hay, T. Kawai, A. Keller: *J. Polymer Sci.*, **C 16**, 2721 (1967)
 - 66) R. Yang, R. S. Stein: *J. Polymer Sci.*, **5**, A-2,

- 67) K. Sasakuri, S. Hoshino, R. S. Stein: *J. Appl. Phys.*, **5**, 47 (1964)
- 68) P. H. Geil: 文献 2), Ch. 7, pp 441; P. H. Geil: *J. Polymer Sci.*, **A 2**, 3813 (1964); **A 2**, 3835 (1964)
- 69) P. H. Geil: *J. Polymer Sci.*, **A 2**, 3857 (1964)
- 70) P. H. Geil, H. Kiho, A. Peterlin: *J. Polymer Sci.*, **B 2**, 71 (1964); H. Kiho, A. Peterlin, P. H. Geil: *J. Appl. Phys.*, **35**, 1599 (1964)
- 71) H. Kiho, A. Peterlin, P. H. Geil: *J. Polymer Sci.*, **B 3**, 157 (1965)
- 72) H. Kiho, A. Peterlin, P. H. Geil: *J. Polymer Sci.*, **B 3**, 257 (1965)
- 73) H. Kiho, A. Peterlin, P. H. Geil: *J. Polymer Sci.*, **B 3**, 263 (1965)
- 74) A. Peterlin: *J. Polymer Sci.*, **C 15**, 427 (1966)
- 75) A. Peterlin: *J. Polymer Sci.*, **C 16**, 1857 (1966)
- 76) T. Seto et al.: *Japan J. Appl. Phys.*, **5**, 534 (1966); **7**, 31 (1968)
- 77) T. Ito, N. Sugiura, H. Kawai: *J. Polymer Sci.*, to be submitted
- 78) F. C. Frank, A. Keller, A. O'Connor: *Phil. Mag.*, **3**, 64 (1958)
- 79) 瀬戸恒夫: 高分子, **13**, 45 (1964)
- 80) H. Kawai: Generallecture presented before 5th Intern. Cong. Rheology, Kyoto, Oct. 1968; to be published in proc. of 5th Intern. Cong. on Rheology.
- 81) 野村春治, 河合弘勉: 第 17 回高分子討論会前刷, pp. 767 (1968)
- 82) W. Kuhn, F. Grun: *Kolloid-Z.*, **101**, 248 (1942)
- 83) Z. W. Wilchinsky: *Polymer (London)*, **5**, 271 (1964)
- 84) K. Sasaguri, R. Yamada, R. S. Stein: *J. Appl. Phys.*, **35**, 3188 (1964)
- 85) 高原弘和, 河合弘勉, 山田哲三: 織学誌, **24**, 311 (1968)
- 86) 高原弘和, 山口 豊, 福島昭夫, 河合弘勉: 織学誌, 投稿中
- 87) 佐藤良泰: 材料, 物性論研究
- 88) T. Oda, H. Kawai: *Kolloid-Z. für Polymere*, to be submitted
- 89) R. A. V. Raff, J. B. Allison: "Polyethylene", Interscience, New York, Ch. 6, p 235 (1956)
- 90) M. Takayanagi, T. Matsuo: *J. Macromol. Sci-Phys.*, **B 1**, 407 (1967); V. F., Holland, P. H. Lindenmeyer: *J. Appl. Phys.*, **B 6**, (1965); *Phys. stat. sol.*, **10**, 543 (1965)
- 91) 坂奥喜一郎: 学位論文 (京都大学) (1964)
- 92) 大屋根 , 小島 : 金属材料の破壊, 日本金属学会, Ch. 3, P. 123 (1964)
- 93) I. Kimura, R. S. Stein: Pre-print presented before the 5th Intern. Cong. Rheo., Kyoto
- 94) 野村春治, 末広祥二, 浅沼 明, 河合弘勉: 第 17 回高分子討論会予稿集, 松山, p. 761 (1968)

会費・購読費の納入について

昭和 44 年 12 月 31 日で下記の方々が会費切れとなりました。

a. 該当者

- i) 1 カ年分 (昭和 44 年 1 月～43 年 12 月) の正会費または購読費を納めている方。
- ii) 半カ年分 (昭和 44 年 7 月～12 月) の正会費または購読費を納めている方。

b. 送金方法

- i) 振替用紙を使用されるのが最も便利です。その他現金など (小切手・為替) の場合は必ず書留でお送り下さい (書留以外の場合, 事故発生があっても責任は負いません)。
- ii) 振替用紙の通信欄には, 氏名・会員番号・送金の明細を必ずご記入下さい。
- iii) 銀行振込の場合は会員名 (個人名) を記入した支払通知状を必ず本会会員係へご提出下さい。
- iv) 送付先は 高分子学会会員係 (郵便番号 104, 東京都中央区銀座 5-12-8 本州ビル 4 階)

電話によるお問合せは会員係へねがいます。
東京 (03)(543) 3771(代)

c. 金 額

(単位円)

	1 カ年 (昭和45年上期 と 下期)	半カ年 昭和 45 年 上期のみ
正会費	2,200	1,100
「高分子化学」購読費	2,400	1,200
「海外高分子研究」 購読費	2,300	1,150

d. ご注意

会費・購読費を納入された場合, 受領書は原則として発行いたしておりません。したがって郵便局などでの受領書は手元に保存していただくようお願いいたします。

なお, 学会発行の受領書を必要とする方は, その旨学会へてお申し出下さい。