〔総合論文〕

結晶分子鎖軸まわりに選択配向をもつ微結晶の配向分布関数

日比 貞雄^{*1}・前田 松夫^{*1}・横山 明宏^{*1}・藤田 健一^{*1}・倉田 信夫^{*1}

(受付 1984 年 4 月 12 日・審査終了 1984 年 8 月 1 日)

要 旨 主軸の直交性を保ったアフィン変形に基づいて、結晶軸の配向分布関数を計算する方法を示す。ロール延伸ポリエチレンフィルムが分子鎖軸のまわりに選択配向する延伸結晶性高分子の例として取りあげた。そして、その計算結果は、ロール延伸ポリエチレン試料のX線回折結果と比較して評価された。

1 結 言

結晶性高分子の延伸に伴う微結晶の配向挙動を幾何学的ならびに解析的に推測する方法は、これまでに数多く報告されている^{1)~6)}。これらの方法は結晶各面法線ベクトルの配向分布関数をX線回折により測定し、これら各面法線ベクトルの2次及び4次モーメントを評価した後、幾何学的解析に基づいて、結晶分子鎖軸の配向係数及び配向分布関数の表示を示している。

一方、球晶高次構造をもつポリエチレン (以後 PE と略称する。) 及びポリプロピレンなどポリオレフィン球晶の延伸に伴う変形機構が数多く解析され^{9)~10)}、球晶内の半径ベクトルに対しアフィン変形を仮定して、結晶各面法線ベクトル及び分子鎖軸の配向挙動が評価された。また、最近 Fujita ら¹¹⁾は球晶内の変形機構を詳述すべく、領域と変形機構との関係に対する新たなモデルを設定して結晶分子鎖軸の配向分布関数を導出している。

我々は、これまでのアフィン変形機構に基づく分子鎖軸配向挙動の計算法を拡張して、結晶主軸の選択配向性の記述を導入するため、最も簡単な実例として PE のロール延伸試料を対象として、結晶分子鎖軸の配向分布関数の表示法を考案した。ただし、X線回折による実験結果を考慮し、c 軸のロール延伸方向への配向、a 軸の c 軸への直交性ならびに a, b 軸の c 軸のまわりの回転の順に配向分布関数の計算を進める。

次に、この配向分布関数から Roe⁵⁾ 及び Nomura ら¹²⁾が示した級数展開法を逆に用いて、結晶各面法線ベクトルの配向分布関数を評価する方法を示し、ロール延

伸高密度 PE 試料のX線回折から得られた極図を比較検討する。なお、球晶高次構造をもつフィルムのロール延伸による塑性変形は、ラメラ間及びラメラ内で滑りが発生し配向単位 (微結晶) の配向は、その集合体である高次組織の存在や破壊、成長などによって束縛をうけ、複雑な挙動になるが、ここでは、高次組織の束縛を力学的または幾何学的に誘導することはすべて省略し、結果として生ずる主軸の選択配向のみに注目して、X線回折実験の結果との比較検討を直接可能にすることを企画して、塑性変形による微結晶ブロックの回転に伴う結晶主軸の配向を評価、解析した。球晶内高次構造との対応は基本的には、このような評価法を拡張して、今後改めて報告する。

2 直交異方性結晶各主軸の選択配向を記述する変形機構

2.1 配向分布関数

結晶性高分子固体 (以下試料という。) に直交カルテンアン座標系 $0-X_1X_2X_3$ を固定し、その基本単位ベクトルを e_1, e_2, e_3 とする。ただし試料はフィルムに限定し、 X_1 軸をフィルムの厚さ方向、 X_2-X_3 面をフィルム面にとる。更に簡単のために試料の結晶部を構成する微結晶ブロックの主ベクトル a, b, c も互いに直交しているものとする。したがって結晶主軸に平行な座標軸を持つ座標系 $0-abc$ は直交カルテンアン座標系である。

いま $0-abc$ 座標系の基本単位ベクトルを e_a, e_b, e_c とすると両座標系の間の座標変換則は、Fig. 1 に示すオイラー角を用いて、

$$\begin{bmatrix} e_1 \\ e_2 \\ e_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \cos \phi \cos \theta \cos \eta - \sin \phi \sin \eta, & -\cos \phi \cos \theta \sin \eta - \sin \phi \cos \eta, & \sin \theta \cos \phi \\ \sin \phi \cos \theta \cos \eta + \cos \phi \sin \eta, & -\sin \phi \cos \theta \sin \eta + \cos \phi \cos \eta, & \sin \theta \sin \phi \\ -\sin \theta \cos \eta, & \sin \theta \sin \eta, & \cos \theta \end{bmatrix} \begin{bmatrix} e_a \\ e_b \\ e_c \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} e_a \\ e_b \\ e_c \end{bmatrix} \quad (1)$$

^{*1} 名古屋工業大学高分子工学科 (466 名古屋市昭和区御器所町)

Fig. 1. Eulerian angles ϕ , θ and η specifying the relation between the principal axes a - b - c of the crystal and the Cartesian coordinates a - X_1 - X_2 - X_3 . e_a , e_b , e_c , e_1 , e_2 and e_3 are the unit vectors.

とあらわされる。 a , b , c の長さを r_a , r_b , r_c とすると、各ベクトルの X_1 , X_2 , X_3 成分は、

$$\begin{bmatrix} X_{1c} \\ X_{2c} \\ X_{3c} \end{bmatrix} = r_c \begin{bmatrix} a_{13} \\ a_{23} \\ a_{33} \end{bmatrix} \quad (2-a)$$

$$\begin{bmatrix} X_{1b} \\ X_{2b} \\ X_{3b} \end{bmatrix} = r_b \begin{bmatrix} a_{12} \\ a_{22} \\ a_{32} \end{bmatrix} \quad (2-b)$$

$$\begin{bmatrix} X_{1a} \\ X_{2a} \\ X_{3a} \end{bmatrix} = r_a \begin{bmatrix} a_{11} \\ a_{21} \\ a_{31} \end{bmatrix} \quad (2-c)$$

となる。試料の均一変形を仮定するとき、変形によって試料の寸法が X_1 方向で λ_1 倍、 X_2 方向で λ_2 倍、 X_3 方向で λ_3 倍になったとすると、変形後の結晶主軸を表すベクトル a' , b' , c' はアフィン変形を仮定すれば、一般に直交性は保持されない。したがって、いま結晶主軸の選択配向を考慮して、分子鎖方向のベクトル c はアフィン変形に従い X_1 , X_2 , X_3 方向成分が λ_1 , λ_2 , λ_3 倍になるが、 b , a の成分は、それぞれ、 λ_{1b} , λ_{2b} , λ_{3b} 及び λ_{1a} , λ_{2a} , λ_{3a} 倍になるとしよう。このとき c' , b' , a' — X_1 , X_2 , X_3 成分は

$$r_c \begin{bmatrix} \lambda_{1c} a_{13} \\ \lambda_{2c} a_{23} \\ \lambda_{3c} a_{33} \end{bmatrix} = r_c' \begin{bmatrix} a_{13}' \\ a_{23}' \\ a_{33}' \end{bmatrix} \quad (3-a)$$

$$r_b \begin{bmatrix} \lambda_{1b} a_{12} \\ \lambda_{2b} a_{22} \\ \lambda_{3b} a_{32} \end{bmatrix} = r_b' \begin{bmatrix} a_{12}' \\ a_{22}' \\ a_{32}' \end{bmatrix} \quad (3-b)$$

$$r_a \begin{bmatrix} \lambda_{1a} a_{11} \\ \lambda_{2a} a_{21} \\ \lambda_{3a} a_{31} \end{bmatrix} = r_a' \begin{bmatrix} a_{11}' \\ a_{21}' \\ a_{31}' \end{bmatrix} \quad (3-c)$$

ここで、 r_c' , r_b' , r_a' はベクトル c' , b' , a' の長さであり、また a_{ij}' は、 a' , b' , c' の X_1 , X_2 , X_3 軸となす角の余弦であって、オイラー角 θ' , ϕ' , η' によって (1) 式

と同一の形式のマトリックスで表されるものとする。

$a_{11}^2 + a_{21}^2 + a_{31}^2 = 1$, ($i=1, 2, 3$) であるから、 r_c の変形後の大きさ r_c' は、

$$r_c'/r_c = C, \quad C = (a_{13}'/\lambda_1)^2 + (a_{23}'/\lambda_2)^2 + (a_{33}'/\lambda_3)^2 \quad (4)$$

また変形後の方向は、

$$a_{13}' = C \lambda_1^2 a_{13}, \quad a_{23}' = C \lambda_2^2 a_{23}, \quad a_{33}' = C \lambda_3^2 a_{33} \quad (5)$$

できる。(4) 式に (1) 式の結果を代入し、体積一定変形の関係を使用すると、

$$r_c'/r_c = C^{-1/2} = \lambda_2 \lambda_3 [\lambda_2^2 \cos^2 \theta' + \lambda_3^2 \sin^2 \theta' \times (\sin^2 \phi' + \lambda_2^4 \lambda_3^2 \cos^2 \phi')]^{-1/2} \quad (4')$$

ここで、 θ' , ϕ' は c' の方向余弦を形成する極角と方位角である。また (4') 式から C の値が決定されると、(3-a) 式により c' の方向がきまる。

次に a 軸の基本ベクトル a と a' を比較する。(3-c) 式から、

$$(\lambda_{1a}^2 a_{11}'/a_{11}^2) = (\lambda_{2a}^2 a_{21}'/a_{21}^2) = (\lambda_{3a}^2 a_{31}'/a_{31}^2) = (r_a'/r_a^2) \equiv 1/A \quad (6)$$

を $a_{11}^2 + a_{21}^2 + a_{31}^2 = 1$ に代入すると、

$$1/A = [(a_{11}'/\lambda_{1a})^2 + (a_{21}'/\lambda_{2a})^2 + (a_{31}'/\lambda_{3a})^2]^{-1} = \lambda_{1a}^2 \lambda_{2a}^2 \lambda_{3a}^2 (\lambda_{2a}^2 a_{11}^2 + \lambda_{1a}^2 a_{21}^2 + \lambda_{3a}^2 a_{31}^2)^{-1} \quad (7)$$

また (7) 式から

$$1/A (\lambda_{3a}^2 a_{31}^2/a_{31}^2) = \lambda_{3a}^2 (\sin^2 \theta \cos^2 \eta / \sin^2 \theta' \cos^2 \eta') \quad (8)$$

以下便宜上

$$C_3 \equiv C \lambda_3^2 \lambda_a^2 \quad (9-a)$$

$$A_1 \equiv A \lambda_{1a}^2 \lambda_{2a}^2 \quad (9-b)$$

を使用すると、

$$\sin^2 \theta = (C_3 - \lambda_2^2 \cos^2 \theta')/C_3 \quad (10)$$

であるから、(8) 式より

$$(\cos^2 \eta / \cos^2 \eta') = \lambda_{1a}^2 \lambda_{2a}^2 C_3 \sin^2 \theta' / A_1 \lambda_{3a}^2 (C_3 - \lambda_2^2 \cos^2 \theta') \quad (11)$$

となる。次に (6) 式の 2 番目の関係に (1) 式及びその類似の関係を代入して、

$$\begin{aligned} \sin \phi' \cos \theta' + \cos \phi' \tan \eta' &= \lambda_{2a} (r_a \cos \eta / r_a' \cos \eta') (\sin \phi \cos \theta + \cos \phi \tan \eta) \\ \sin \phi' \cos \theta' + \cos \phi' \tan \eta' &= (\lambda_{2a} \sin \theta' / \lambda_{3a} \sin \theta) (\sin \phi \cos \theta + \cos \phi \tan \eta) \end{aligned} \quad (12)$$

(3-a) 及び (4') 式から θ' , ϕ' が決まるので、後述のように、もし a' を c' と常に直交させると a の a' への変化に含まれる自由度は η についてのみにとなる。(12) 式で θ , ϕ 及び θ' , ϕ' を固定して η の変化に対する η' の変化を求めると、

$$\begin{aligned} \cos \phi' \sin^2 \eta' d\eta' &= (\lambda_{2a} \sin \theta' / \lambda_{3a} \sin \theta) \cos \phi \sec^2 \eta d\eta \end{aligned}$$

これより

$$d\eta/d\eta' = \lambda_{3a} \sin \theta \cos \phi' \cos^2 \eta / \sin \theta' \cos \phi \cos^2 \eta' \lambda_{2a} \quad (13)$$

をうる。この結果を (8)~(12) 式を使って書きかえると、

$$d\eta/d\eta' = \lambda_{1a}^2 \lambda_{2a} \lambda_{3a} C_3^{1/2} / \lambda_2^2 \lambda_3^2 A \quad (14)$$

となる。よってベクトル c' の X_1, X_2, X_3 軸方向成分の、変形による延伸倍率が与えられると、結晶主軸の方位の変化が決まる。次に、ベクトル c はアフィン変形によって変化し、ベクトル a は c に従属して、これと直交性を維持しながら配向するとの仮定によって、 $\lambda_{1a} - \lambda_i$ ($i=1, 2, 3$) の関係を決定する。

変形前に e_i ($i=1, 2, 3$) と e_a, e_b, e_c との間には、(1), (2) 式の関係が成立するが、 e_a, e_b, e_c は変形によって e'_a, e'_b, e'_c に変化し、このとき e_1 との間には一般に、

$$e'_c = a_{13}\lambda_1 e_1, \quad e'_a = a_{11}\lambda_1 e_1, \quad e'_b = a_{12}\lambda_1 e_1 \quad (15)$$

が成立する。変形後も a 軸が c 軸に直交するためには、

$$e'_c \cdot e'_a = 0 \quad (16)$$

であるから、これより

$$(a_{13}\lambda_1 e_1) \cdot (a_{11}\lambda_1 e_1) = \lambda_1 \lambda_{1a} a_{13} a_{11} \delta_{11} = \lambda_1 \lambda_{1a} a_{13} a_{11} = 0 \quad (17)$$

をうる。しかし、一般に $a_{13} a_{11} = 0$ であるから

$$\lambda_1 \lambda_{1a} = \lambda_2 \lambda_{2a} = \lambda_3 \lambda_{3a} = 1 \quad (18)$$

が必要条件となる。また体積一定変形 $\lambda_1 \lambda_2 \lambda_3 = 1$ より $\lambda_{1a} \lambda_{2a} \lambda_{3a} = 1$ をうる。これを (6) 式に代入すると、

$$\begin{aligned} 1/A &= \lambda_{1a}^2 \lambda_{2a}^2 / (\lambda_{1a}^2 \lambda_{2a}^2 a_{11}^2 + \lambda_{2a}^2 a_{21}^2 + \lambda_{3a}^2 a_{31}^2) \\ &= \lambda_{1a}^2 \lambda_{2a}^2 [\lambda_{1a}^2 \lambda_{2a}^2 (\cos \phi' \cos \theta' \cos \eta' \\ &\quad - \sin \phi' \sin \eta')^2 + \lambda_{2a}^2 (\sin \phi' \cos \theta' \cos \eta' \\ &\quad + \cos \phi' \sin \eta')^2 + \lambda_{3a}^2 \sin^2 \theta' \cos^2 \phi']^{-1} \quad (7') \end{aligned}$$

となる。今、 X_3 軸方向のロール延伸の場合、 $\lambda_2=1, \lambda_1=1/\lambda_3$ であるから、

$$\lambda_{1a}=1/\lambda_1=\lambda_3, \quad \lambda_{2a}=1/\lambda_2=1, \quad \lambda_{3a}=1/\lambda_3 \quad (19)$$

である。

最後に結晶 3 主軸の変形後の配向分布関数 (配向の確率密度関数) を (4), (14) 及び (18) 式を用いて延伸倍率 $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$ で表すことを考える。まずベクトル c は体積一定のアフィン変形に従うので、

$$r_c'^2 \sin \theta' d\theta' d\phi' \cdot r_c' = r_c'^2 \sin \theta d\theta d\phi \cdot r_c \quad (20)$$

であり、また $w(\cos \theta, \phi)$ 及び $w'(\cos \theta', \phi')$ を変形前後の c の方位に関する確率密度とすれば、よく知られているように、(4) 式を用いて、(20) 式は

$$C^{-3/2} \sin \theta' d\theta' d\phi' = \sin \theta d\theta d\phi \quad (21)$$

となるので、結局

$$w'(\cos \theta', \phi') = w(\cos \theta, \phi) \cdot C^{-3/2} \quad (22)$$

をうる。主軸間の直交性を保持するとき、結晶 3 主軸の配向は θ, ϕ と η によって支配され、 c は θ, ϕ のみでその方位は決定できるが、 a, b 軸は (θ, ϕ) と c 軸のまわりの回転角 η によって方位が定まる。したがって、3

主軸の方位を決定する配向分布関数 $w(\cos \theta, \phi, \eta)$ の変化は、

$$\begin{aligned} w'(\cos \theta', \phi', \eta') \sin \theta' d\theta' d\phi' d\eta' \\ = w(\cos \theta, \phi, \eta) \sin \theta d\theta d\phi d\eta \quad (23) \end{aligned}$$

が成立する。これに (21) 式及び (14) 式を代入すると、

$$\begin{aligned} w'(\cos \theta', \phi', \eta') &= w(\cos \theta, \phi, \eta) \lambda_{1a}^2 \lambda_{2a} \lambda_{3a} / C_3 \cdot A \\ &= w(\cos \theta, \phi, \eta) \lambda_2 \lambda_3 \lambda_{1a}^2 / C_3 A_1 \quad (24) \end{aligned}$$

となる。今、 X_3 軸方向のロール延伸を考える場合、(9-a), (9-b) 及び (19) 式によれば、

$$w'(\cos \theta', \phi', \eta') = w(\cos \theta, \phi, \eta) \cdot \lambda_2^2 \lambda_3^4 / C_3 A_1 \quad (25)$$

となる。

2.2 微結晶の配向分布関数 $w'(\cos \theta', \phi', \eta')$ と結晶面法線ベクトルの配向分布関数 $q^l(\cos \theta_j, \phi_j)$ の関係

Roe⁶⁾ 及び Nomura ら¹²⁾ は実測の結晶面法線ベクトル $q^l(\cos \theta_j, \phi_j)$ の級数展開より、微結晶の配向分布関数 $w(\cos \theta, \phi, \eta)$ を評価する方法を報告しているので、この方法を逆に用いる。理想的には展開の係数を大きくとることが望ましいが、計算の単純化も含め本報では、展開係数は $l=4$ までで行うこととした。

Roe⁶⁾ によれば、(24), (25) 式の $w'(\cos \theta', \phi', \eta')$ が次の形で展開できると考える。

$$\begin{aligned} w'(\cos \theta', \phi', \eta') \\ = \sum_{l=0}^4 \sum_{m=-l}^l \sum_{n=-l}^l [A_{lmn} \cos(m\phi' + n\eta') \\ + B_{lmn} \sin(m\phi' + n\eta')] Z_{lmn}(\cos \theta') \quad (26) \end{aligned}$$

展開係数は、

$$\begin{aligned} \frac{A_{lmn}}{B_{lmn}} &= \frac{1}{4\pi^2} \int_{\eta'=0}^{2\pi} \int_{\phi'=0}^{2\pi} \int_{\theta'=0}^{\pi} w'(\cos \theta', \phi', \eta') \\ &\quad \times \left\{ \frac{\cos(m\phi' + n\eta')}{\sin(m\phi' + n\eta')} \right\} \\ &\quad \times Z_{lmn}(\cos \theta') \sin \theta' d\theta' d\phi' d\eta' \quad (27) \end{aligned}$$

で与えられ、具体的には、(4), (7), (9-b), 及び (25) 式を用いて各 l, m, n に対応する展開係数を評価する。

次に求めんとする結晶面法線ベクトルの配向分布関数も、同じように $l=4$ まで展開できるとすれば、

$$\begin{aligned} q^l(\cos \theta_j, \phi_j) \\ = \sum_{l=0}^4 \sum_{m=-l}^l [A_{lw}^l \cos m\phi_j + B_{lw}^l \sin m\phi_j] \Pi_l^m(\cos \theta_j) \\ = A_{00}^l \Pi_0(\cos \theta_j) + A_{10}^l \Pi_1(\cos \theta_j) + A_{20}^l \Pi_2(\cos \theta_j) \\ + A_{40}^l \Pi_4(\cos \theta_j) + A_{40}^l \Pi_4(\cos \theta_j) \\ + 2[A_{22}^l \Pi_2^2(\cos \theta_j) \cos 2\phi_j \\ + [A_{32}^l \Pi_3^2(\cos \theta_j) \cos 2\phi_j + A_{42}^l \Pi_4^2(\cos \theta_j) \cos 2\phi_j \\ + A_{44}^l \Pi_4^4(\cos \theta_j) \cos 4\phi_j] \\ + 2[B_{21}^l \Pi_1^1(\cos \theta_j) \sin \phi_j + B_{21}^l \Pi_1^1(\cos \theta_j) \sin \phi_j \\ + B_{31}^l \Pi_3^1(\cos \theta_j) \sin \phi_j + B_{33}^l \Pi_3^3(\cos \theta_j) \sin 3\phi_j \end{aligned}$$

Through view

Edge view

DR; 1.6 x 1.0

DR; 2.0 x 1.0

DR; 2.4 x 1.0

(a)

Through view

Edge view

DR; 1.6 x 1.0

DR; 2.0 x 1.0

DR; 2.4 x 1.0

(b)

Fig. 2. X-ray diffraction photographs of the rolled polyethylene films with (a) wide angle X-ray, (b) small angle X-ray. X_1 , normal direction to film surface; X_2 , transverse direction; X_3 , roll direction.

$$+ B_{41}^j \Pi_4^j(\cos \theta_j) \sin \phi_j + B_{43}^j \Pi_4^j(\cos \theta_j) \sin 3\phi_j] \quad (28)^{*1}$$

となり、(27) 式で求めた展開係数 A_{lmn}^j , B_{lmn}^j と (28) 式の A_{lm}^j , B_{lm}^j との間には、Legendre の加法定理により次の関係を得る。

$$\begin{aligned} \left. \begin{aligned} A_{lm}^j &= 2\pi \left\{ \frac{2}{2l+1} \right\}^{1/2} \sum_{n=-l}^l \\ B_{lm}^j &= 2\pi \left\{ \frac{2}{2l+1} \right\}^{1/2} \sum_{n=-l}^l \end{aligned} \right\} \times \left\{ \begin{aligned} A_{lmn}^j \cos n\phi_j - B_{lmn}^j \sin n\phi_j \\ A_{lmn}^j \sin n\phi_j + B_{lmn}^j \cos n\phi_j \end{aligned} \right\} \Pi_l^m(\cos \theta_j) \end{aligned} \quad (29)$$

この (29) 式で求めた A_{lm}^j , B_{lm}^j は j で指定される各結晶面について与えられるので、本報では (110), (200), (020) 及び (002) 面について求めた結果を (28) 式に代入すれば、この 4 個の面法線ベクトルの配向分布関数が求められ、実測の面法線ベクトルの配向分布関数の極図との比較を以下に行う。

3 実 験

3.1 試料の準備

ロール延伸用原料フィルムは、高密度ポリエチレン Hizex 5000S (三井石油化学(株)製) を 200 kg/cm² の圧力下で、200°C ± 1°C の温度で成形し、成形後水中に急冷して 200 × 200 mm²、厚さ 1.0 mm の試料を作製した。このフィルムを幅 100 mm、長さ 200 mm に切り、その上に 5 mm 方眼の標線を描き、ロール延伸用の試料とした。

3.2 ロール延伸

ロール延伸は三井東圧化学(株)名古屋工業所、加工研究室の L 型カレンダーロールを使用して延伸した。カレンダーロールのロール表面速度は 3 m/min、温度 100°C ± 2°C、第 3、第 4 ロール間で延伸を行ったが、表面速度比は 1:1 であり、ロール延伸倍率 2.4 倍のものを試料とした。

3.3 試料の広角及び小角 X 線回折測定

3.3.1 広角 X 線回折写真及び極図データ 広角 X 線回折写真は日本電子製 X 線発生装置 (JDX-5P 型) に平板カメラを取り付け、CuK α 線を用いて撮影し、撮影は Through, Edge 方向¹³⁾で行った。

極図のデータは、上記発生装置にディフラクトメータ及び極点図形解析装置を取り付け、透過法 (Decker-type) 及び反射法 (Schulz type)¹³⁾ により、1/8 球面上の強度分布を、Bragg 角、 $2\theta = 18^\circ \sim 38^\circ$ の間の強度曲線から求めた。吸収、偏光、形状の各補正ならびに非結晶性散乱、空気散乱などの補正は国立共同機構分子科学研究所大型計算機 (HITAC-M200) で行い、結晶性散乱を算出した。

*1 Jacobi の多項式、Legendre の陪多項式の性質より上式を得る¹²⁾。

Fig. 3. Schematic illustration of lamella in rolled polyethylene, (edge view), where r_c is the chain axis, L_n is the normal of lamella, and α is the inclined angle of the c -axis.

PE の (110) 及び (200) 面の回折強度の overlapping は、この 2 つの山を Pearson VII 曲線¹⁴⁾ 分布近似して分離し、各面法線ベクトルの強度曲線を求め、各回折面のピーク強度を各 θ_j , ϕ_j に対応する強度として極図上に与え、等高線図を作製した。

3.3.2 小角 X 線散乱写真 京都大学工学部高分子化学教室、河合研究室の理学電機製、回転対陰極型 X 線発生装置 (RU-a 型) に付設の小角 X 線散乱写真撮影装置を使用して、Through, Edge 方向の撮影を行った。

4 計算結果と実測の極図との比較及び考察

4.1 ロール延伸試料の広角及び小角 X 線回折

Fig. 2 は、ロール 2.4 倍延伸試料の広角及び小角 X 線回折写真を示した。また、この図には延伸過程での分子鎖の配向状況の参考資料として 1.6 倍、2.0 倍の回折写真も示した。

広角 X 線回折写真の Through view は (110) 面の回折強度が強く赤道近傍にアークを呈している。これに対し (200) 面の強度は弱い。しかし、Edge view では (200) 面の回折強度は強くなり、赤道近傍で二つのアークに分離しているため、 a 軸はフィルムの厚さ方向まわりで、 $\pm 20^\circ$ ほど傾いた方向に、 b 軸がフィルムの幅方向に顕著な選択性¹³⁾ の現れた試料で、この挙動は、後述の極図解析で改めて検討する。一方、小角 X 線回折写真は Through view が子午線方向の 2 点パターンであるのに対し、Edge view は対角 4 点パターンであり、ラメラ面法線が傾斜した b - c シート¹⁵⁾ を形成する直前の状態、すなわち Edge view は Fig. 3 のように考えられる。(なお、図中の分子鎖軸の方向は後述する。)

この試料の定量的な解析を進める上で、実測の極図を Fig. 4 に示した。(200) 面は、 X_1 軸方向より X_3 軸方向へ約 22° 傾き、 $\phi_j = 75 \sim 90^\circ$ 近傍に強いピークを呈し

Fig. 4. Pole figure for D.R.=2.4 rolled film.

Fig. 5. Pole figures for D.R.=2.4 rolled film, calculated from the distribution function (28).

ている。

これに対し、(110) 及び (020) 面は X_2 軸方向の単一ピークで、(110) 面は、 a 軸より角 $\phi_{(110)} = 56^\circ 30'$ の位置に存在するので、(020) 面より赤道上で $\theta_{(110)}$ の範囲は広い分布を示している。

4.2 計算より求めた極点図形の考察

Fig. 5 は (25) 式及び (29) 式にもとづいて、(28) 式から各面法線ベクトルの配向分布を図示したものであり、(200), (020), (002) 面の極図は、ベクトル c の X_3 軸配向と同時に、 a, b ベクトルのフィルムの厚さ方向及び幅方向の選択配向を示し、実測の傾向と一致する。しかし、Fig. 5 の場合、(200) 面は X_1 軸、(020) 面が X_2 軸方向へそれぞれ単純なピークを示す結果になっており、実測の (200) 面の挙動と異なっている。したがって、この相違の原因を微視的構造の変化から考察し、配向機構の修正を行う。既に述べたように、Fig. 2 に示した結晶ラメラ構造と c 軸の配向の状況を試料の幅方向 (Edge view) から見た状態は Fig. 3 で与えられるので、このような結晶高次構造が幾何学的にみて単純めりょうな形態に近づく場合には、塑性変形を生ずる滑り方向が巨視的な立場から指示可能になって、分子配向機構の解析に対しても、これらの存在を考慮すべきである。

今、最も単純な仮定としてすべり方向を c 軸方向にとり、すべり面を (200) 面とし、更にこの三つの方向は

Fig. 6. Schematic representations of the force in rolled film viewed with edge direction, (a) the rolling schema, the generated forces in the rolling process, f_1, f_2 are the tensile and compressive forces, (b) the resultant forces F_{x1} are given by the tensile and compressive forces, e_1 are the chain axes.

X_3-X_1 平面内に存在する ($\phi' = 0^\circ$) としよう。この面内での c の X_3 軸に対する傾きを α と定義し、(Fig. 6 (b) 参照) この角度を推定するためにまず、(200) 面法線ベクトルの X 線回折結果から得られた強度分布 (Fig. 4) を参照すると、 X_1-X_3 面上で a の X_1 軸に対する傾きは 22° である。したがって a と c とが直交することを考慮して $\alpha \approx 20^\circ$ と設定する。Fig. 4 の状態から

分子配向が更に進む $\lambda=5.0$ 倍になれば, b-c sheet が完成し, この場合は分子鎖軸方向の単純せん断によって Stachurski ら¹⁵⁾ が示すような結晶ブロック組織の回転による配向が考えられる。しかし本報では $\lambda=2.4$ 倍 (Fig. 4 参照) と中間配向を対象とするので, 以下ではアフィン変形を基礎として, これにせん断変形を導入することによりモデルの修正を行う。ロール延伸を X_1-X_3 平面上でみると Fig. 6(a) のような圧縮力が矢印のように働いて圧延が行われるので, この X_1-X_3 平面上の平面応力場で試料の変形が, 一例として考えられる (200) 面上の [001] すべりにより生ずる場合, このせん断変形をもっとも有効とする純粋せん断応力の方向は, Fig. 6(a) をもとにして, Fig. 6(b) に示すように f_1, f_1' ($i=1, 2$) として c 軸と 45° をなす互いに直交する 2 方向になる。すなわち, e_1 で表す滑り方向に対して引張り及び圧縮力の方向は f_1, f_1' , また e_2 方向の滑りに対し引張り, 圧縮の方向は f_2, f_2' が対応する。ロール延伸フィルム側面では, 純粋せん断変形を生じ¹⁶⁾, すなわち, 側面内では純粋せん断応力が発生すると考える。したがって X_3 軸方向の引張力 F_{X_3} と X_1 軸方向の圧縮力 F_{X_1} は,

$F_{X_3}=f_1+f_2, F_{X_1}=f_1'+f_2', |f_1|=|f_2|=|f_1'|=|f_2'|$, と表され, (f_1, f_1') と (f_2, f_2') の各対によって生ずる純粋せん断応力が試料の塑性変形に有効に働くと考えれ

$$\begin{bmatrix} a_{11}^* & a_{12}^* & a_{13}^* \\ a_{21}^* & a_{22}^* & a_{23}^* \\ a_{31}^* & a_{32}^* & a_{33}^* \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \cos \beta & 0 & \oplus \sin \beta \\ 0 & 1 & 0 \\ \ominus \sin \beta & 0 & \cos \beta \end{bmatrix} \begin{bmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{bmatrix}$$

$$= \begin{bmatrix} a_{11} \cos \beta \oplus a_{31} \sin \beta & a_{12} \cos \beta \oplus a_{32} \sin \beta & a_{13} \cos \beta \oplus a_{33} \sin \beta \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ \oplus a_{11} \sin \beta + a_{31} \cos \beta & \oplus a_{12} \sin \beta + a_{32} \cos \beta & \oplus a_{13} \sin \beta + a_{33} \cos \beta \end{bmatrix} \quad (32)$$

が (1) 式の代りに得られる。

$0-X_1'X_2'X_3'$ 系でみる配向分布関数 $w^*(\cos \theta^*, \phi^*, \eta^*)$ は, 既に 2.1 で示した X_3 軸方向ロール延伸の場合の $0-X_1X_2X_3$ 座標系に対する表示と同一形式であるから,

$$w^*(\cos \theta^*, \phi^*, \eta^*)_{\pm\beta} = w(\cos \theta^*, \phi^*, \eta^*) \left(\frac{\sin \theta^* d\theta^* d\phi^* d\eta^*}{\sin \theta'^* d\theta'^* d\phi'^* d\eta'^*} \right)_{\pm\beta} \quad (33)$$

ここで,

$$\frac{\sin \theta^* d\theta^* d\phi^* d\eta^*}{\sin \theta'^* d\theta'^* d\phi'^* d\eta'^*} = \frac{\lambda_1^* \lambda_2^* \lambda_3^*}{(C_8^* A_1^*)_{\pm\beta}} \quad (34)$$

であり, λ_i^* は $0-X_1'X_2'X_3'$ 系で見る延伸倍率であり, 同一の延伸力で力の分解効果を考えなければ, $\lambda^*=\lambda/\cos \beta$ であるが, 相対的な X 線回折強度の比の計算であ

ば, 実際の試料の変形は, 上記 (f_1, f_1') 及び (f_2, f_2') に対応するロール延伸結果 (それぞれのロール延伸方向は X_1-X_3 平面内で X_3 軸に対して, $\pm\beta$ とする。) が重畳されて生ずるものと仮定して, 結晶各主軸の配向を修正する。

4.3 ロール延伸方向が試料の変形の主軸に対して回転した場合の配向分布関数

本節では X_2 軸のまわりにロール延伸軸が X_3 軸から対称的に $\pm\beta$ 回転した場合の結晶 3 主軸の配向分布関数を, 前述 (25) 式を導いたときと同様の仮定に基づいて計算する。 X_2 軸のまわりで角 $\pm\beta$ だけ $0-X_1X_2X_3$ 座標系を回転してできる座標系を $0-X_1'X_2'X_3'$ とすると, この新しい座標系の基本単位ベクトル e_i' , $i=1, 2, 3$ と結晶主軸の基本単位ベクトル e_a, e_b, e_c の間の座標変換を

$$\begin{bmatrix} e_1' \\ e_2' \\ e_3' \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} a_{11}^* & a_{12}^* & a_{13}^* \\ a_{21}^* & a_{22}^* & a_{23}^* \\ a_{31}^* & a_{32}^* & a_{33}^* \end{bmatrix} \begin{bmatrix} e_a \\ e_b \\ e_c \end{bmatrix} \quad (30)$$

で表し, 一方 X_2 軸のまわりの回転を

$$\begin{bmatrix} e_1' \\ e_2' \\ e_3' \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \cos \beta & 0 & \oplus \sin \beta \\ 0 & 1 & 0 \\ \ominus \sin \beta & 0 & \cos \beta \end{bmatrix} \begin{bmatrix} e_1 \\ e_2 \\ e_3 \end{bmatrix} \quad (31)^{**}$$

で表すと, (31) 式は (1) 及び (32)* 式によって,

るから, 後で示す具体的な計算では, λ_i^* ($i=1, 2, 3$) と λ_i とは同一とした。また式中の A_1^*, C_8^* は (4)*, (7) 及び (9-b) 式を使用して,

$$(A_1^*)_{\pm\beta} = (\lambda_2^{*2} \lambda_1^{*2} + \lambda_1^{*2} \lambda_2^{*2} + \lambda_1^{*4} \lambda_2^{*4} a_{11}^{*2})_{\pm\beta} \quad (35)$$

$$(C_8^*)_{\pm\beta} = (\lambda_2^* a_{33}^{*2} + \lambda_1^* \lambda_2^* a_{11}^{*2} + \lambda_3^* a_{22}^{*2})_{\pm\beta} \quad (36)$$

ここで, $\lambda_1^* \lambda_2^* \lambda_3^* = 1$, $\lambda_1^* \lambda_2^* = \lambda_2^* \lambda_3^* = \lambda_3^* \lambda_1^* = 1$; を用い, ' は変形後の状態を示す。更に, これらは (32) 式を用いて容易に θ', ϕ', η' で表すことができる。ただし, $\pm\beta$ 方向のロール延伸に適用するので, 後述の具体的な計算には, X_3 軸方向の延伸の場合と同様に, $\lambda_2^* = \lambda_3^*, \lambda_3^* = \lambda_2^* = \lambda^* = 1/\lambda_1^*$ を代入した。

(34), (35), (36) 式によって確率空間における単位体積比, $\sin \theta^* d\theta^* d\phi^* d\eta^* / \sin \theta'^* d\theta'^* d\phi'^* d\eta'^*$ は θ', ϕ', η' 関数となり, また右辺の $w(\cos \theta^*, \phi^*, \eta^*)$ は変形前の配向分布関数であって, 一様分布のために定義であるから, X_2 軸のまわりにロール延伸方向を $+\beta$ または

** 式中の $+$, $-$ は $+\beta$, $\oplus$, $\ominus$ は $-\beta$ 回転に相当する。

 Fig. 7. Calculated pole figures by rotating the stretch direction, $\beta=25^\circ$ around X_2 axis.

 Fig. 8. Pole figures due to calculated crystalline orientation distribution with each ϕ .

$-\beta$ 回転して延伸した場合の $0-X_1X_2X_3$ 座標系に関する配向分布関数の評価が、(33)~(36) 式から可能になる。前節の終りで述べたように変形は $+\beta$ 方向と $-\beta$ 方向のロール延伸が重畳されたものであるから、試料の配向分布関数 $w^*(\cos \theta'', \phi'', \eta'')$ 及び結晶面法線ベクトルの配向分布関数 $q^i(\cos \theta_j, \phi_j)$ は、(26)~(29) 式と類似の形式で与えられる。

4.4 極点図形の修正

配向分布関数 $w^*(\cos \theta', \phi', \eta')$ から (27), (29) 式を用いて A_{lm}^{*j} , B_{lm}^{*j} を計算し、これらの値を (28) 式の係数に代入して、結晶面法線ベクトル $q^i(\cos \theta_j, \phi_j)$ を求めた結果を Fig. 7 に極図で示す。 ϕ_j 方向の分布の広がり若干違いは認められるものの、定性的には実験で求めた極図 (Fig. 4 参照) と非常に近いものになっているといえよう。したがって、前述のラメラ法線の傾きも考慮すれば、約 $\beta=25^\circ$ 傾いた方向に延伸作用を受けた場合のアフィン変形の状態を反映していると考えられる。

各面法線ベクトルの配向分布の様子が定性的に一致したので、この場合の結晶分子鎖軸の配向分布を Fig. 8 に示す。 Euler 角の変数が、 θ' , ϕ' , η' と三つ存在するので、ここでは、 $\phi'=0^\circ, 30^\circ, 60^\circ, 90^\circ$ の四つの場合の θ' , η' の極図を表した。(この場合の極は X_3 軸として表示している。)

$\phi'=0^\circ$ の場合、 $\eta'=0^\circ$, $\theta'=25^\circ$ の近傍のピークは、 ϕ' が $30^\circ, 60^\circ$ と変るにつれ、ピークの位置は $\eta'=$

$-30^\circ, -60^\circ$ と変化し中心強度が低下の傾向を示している。更に $\phi'=90^\circ$ になると、これまでと異なった4点パターン型の分布を示し、その強度も弱くなっている。すなわち、 $\eta'=\pm 90^\circ$ の軸に向って対称的に集中している。なお、 X_3 軸の極のまわりの二つのピークは、上述したように、 $\beta=25^\circ$ の回転により生じた結果である。

5 結 論

結晶分子鎖軸まわりの選択配向が現れる変形に対する結晶粒子の配向の様子を結晶主軸の直交性を保持した直交異方性の配向単位のアフィン変形によってモデル的に計算する方法を呈示するとともに実測のロール延伸試料の場合に適用して次の結論を得た。

(1) ロール延伸、一軸拘束延伸、逐次二軸延伸のような結晶各主軸に選択配向が現れる場合の直交異方性結晶主軸の配向を体積一定のアフィン変形によって計算する方法を示した。

(2) 上記のアフィン変形による計算は、現実のロール延伸ポリエチレンフィルムの結晶各面法線ベクトルの配向によく追従するが、正確には b-c sheet¹⁰⁾ に近づく 1.5~3 倍程度の延伸については、結晶 c 軸方向の滑りを考慮した修正、b-c sheet が完成される高延伸倍率試料に対する修正などが今後の課題である。

終りに本報の配向評価法では、主として定性的検討を行ったが、定量的な解析評価は今後進める予定である。

付 記 本研究を行うに当たり、カレンダーロール圧延伸試料の作製をしていただいた三井東圧化学(株)名古屋工業所加工研究室の皆様へ感謝します。本研究のX線回折データの補正計算及びモデル計算は、国立共同機構分子科学研究所の電子計算機を使用した。本研究は、繊維学会秋期大会(1983年10月福井)及び第33回高分子年次大会(1984年5月名古屋)で発表したものをまとめた。また、本研究は昭和59年度文部省科学研究費(総合研究(A))の補助を受けて行った。

文 献

- 1) Z. W. Wilchinsky, in *Advances in X-Ray Analysis*, W. M. Mueller and M. Fay, Ed., Plenum Press, Denver (1963), 6, 231.
- 2) R. A. Sack, *J. Polym. Sci.*, **54**, 543 (1961).
- 3) C. R. Desper and R. S. Stein, *J. Appl. Phys.*, **37**, 3990 (1966).
- 4) B. E. Read and G. Dean, *Polymer*, **11**, 597 (1970).
- 5) R. J. Roe, *J. Appl. Phys.*, **36**, 2024 (1965).
- 6) K. Sasaguri, S. Hoshino, and R. S. Stein, *J. Appl. Phys.*, **35**, 47 (1964).
- 7) K. Sasaguri, R. Yamada, and R. S. Stein, *J. Appl. Phys.*, **35**, 3188 (1964).
- 8) T. Oda, S. Nomura, and H. Kawai, *J. Polym. Sci.*, **A**, **3**, 1993 (1965).
- 9) 高原弘和, 河合弘雄, 繊維学会誌, **24**, 311 (1968).
- 10) K. S. Moore, *J. Polym. Sci.*, **A-2**, **5**, 711 (1967).
- 11) K. Fujita, S. Suehiro, S. Nomura, and H. Kawai, *Polym. J.*, **14**, 545 (1982).
- 12) S. Nomura, H. Kawai, I. Kimura, and M. Kagiya, *J. Polym. Sci.*, **A-2**, **8**, 383 (1970).
- 13) 日比貞雄, 藤田健一, 前田松夫, 柿沢伴紀, 今田一男, 滝野孔延, 繊維学会誌, **36**, T371 (1980).
- 14) H. M. Heuvel, R. Huisman, and K. C. J. B. Lind, *J. Polym. Sci., Polym. Phys.*, **14**, 921 (1976).
- 15) Z. H. Stachurski and I. M. Ward, *J. Macromol. Sci., Phys.*, **B3** (3), 445 (1969).
- 16) J. J. Point, G. A. Homés, D. Gezovich, and A. Keller, *J. Mater. Sci.*, **4**, 908 (1969).

[Comprehensive Papers]

Orientation Distribution Function in Crystallites Having Preferred Orientation around Molecular Chain Axis

Sadao HIRI^{*1}, Matsuo MAEDA^{*1}, Akihiro YOKOYAMA^{*1}, Kenichi FUJITA^{*1}, and Nobuo KURATA^{*1}

^{*1}Department of Polymer Engineering, Nagoya Institute of Technology (Gokiso-cho, Showa-ku, Nagoya, 466 Japan)

Method of the calculation on the distribution function of crystalline axes is shown on the basis of affine deformation keeping orthogonal property of the principal axes. Rolled polyethylene film is taken as an example of crystalline polymers having the preferred distribution around the molecular chain axis. Then, the calculated results was compared with pole figures obtained by X-ray diffraction of the rolled polyethylene sample.

KEY WORDS Orientation Distribution / Crystalline Polymer / Polyethylene / Rolled Film / Preferred Orientation / X-ray Diffraction / Pole Figure / Crystal Axes Orientation /

(Received April 12, 1984; Accepted August 1, 1984)

[*Kobunshi Ronbunshu*, **42** (1), 63—72 (1985)]