幅拘束一軸延伸シンジオタクチックポリプロピレン フィルムの延伸に伴う各結晶面法線の配向分布関数の シミュレーションと実験データとの比較

波多野 靖^{*1}・長屋 啓次^{*2}・日比 貞雄^{*2}

川上 恒夫^{*3}・坂本 雄二^{*2}・中西 英二^{*2}

Comparison of Observed and Simulated Orientation Distribution Functions of Each Crystal Plane in Strip-biaxial Stretching of Syndiotactic Polypropylene

HATANO, Yasushi^{*1}/NAGAYA, Keiji^{*2}/HIBI, Sadao^{*2}

KAWAKAMI, Tsuneo^{*3}/SAKAMOTO, Yuuji^{*2}/NAKANISHI, Eiji^{*2}

We have evaluated the orientation distribution function of each plane for strip-biaxial stretching in syndiotactic polypropylene films. The pole figure device familiar in X-ray diffraction was used. These distribution functions were compared with a simulation of orientation in crystallites after strip-biaxial stretching, by assuming polycrystalline aggregations. We analyzed the mechanism of orientation for the strip-biaxial stretching process in which the $\{110\}$, $\langle 001 \rangle$ and $\{100\}$, $\langle 001 \rangle$ slip systems dominated in five types of slip systems by applying the maximum plastic work principle.

Key words : Syndiotactic polypropylene/Plastic deformation/Slip system/Orientation distribution function/Maximum plastic work

1. 緒 言

結晶性高分子フィルムを延伸するときの塑性変形機構は、微結晶内部の特定の結晶面における滑りやへき開、非結晶鎖の引き延ばしなどがあげられる。一般に結晶性高分子の結晶相の有効な変形機構は、結晶面の

滑り変形¹⁾であり、この変形機構を調査することは、高分子フィルムの成形加工を効率よく行うための指針になると考えられる。シンジオタクチックポリプロピレン（以後st-PPと略記する）フィルムを幅拘束一軸延伸すると、介在する微結晶は、延伸時のせん断変形により、 a 軸がフィルムの厚さ方向に、 b 軸がフィルムの幅方向に選択配向する²⁾。しかし、これまで、このような選択配向を塑性変形による結晶面の滑り機構を用いて解析された例は見当たらない。

本研究は、ロール圧延高密度ポリエチレン（以後RHDPEと略記する）フィルムの延伸時の塑性変形機構解析^{3),4)}に使用した多結晶集合体モデル^{5),6)}によりシミュレーションし、塑性変形機構の解析を目的とする。解析方法は、RHDPEフィルムの塑性変形と幅拘束一軸延伸が、同じ応力の負荷状態に対応することから、シミュレーションは、RHDPEの場合の計算法³⁾を使用して進めたので、本報では、その計算法を省略し

^{*1} 東洋製罐(株) 豊橋工場 品質課
豊橋市明海町3-60 (〒441-8074)
Toyohashi Work, Toyo Seikan Corporation
3-60 Meikai-cho, Toyohashi 441-8074 Japan

^{*2} 名古屋工業大学 材料工学科
名古屋市昭和区御器所町 (〒466-8555)
Department of Materials Science and Engineering,
Nagoya Institute of Technology
Gokiso-cho, Showa-ku, Nagoya 466-8555 Japan

^{*3} 飯田女子短期大学 家政学科
飯田市松尾代田610 (〒395-0812)
Iida Women's Junior College
610 Matsuoshirōda, Iida, Nagano 395-0812 Japan
1998.9.22 受理

た。

2. 電子計算機による滑りモデルのシミュレーションの方法

st-PP の結晶構造⁷⁾を考慮して、RHDPE の場合⁴⁾と同様、Table 1 に示す 5 種類の滑り系を考える。

シミュレーションを行うに当たり、次の仮定を行う。

- 1) 試料は同一の要素から成立する多結晶集合体とする。
- 2) 外力によって、これに均一な応力が発生すると考える。
- 3) 結晶間および結晶-非結晶の相互作用の寄与は小さいものとして省略し、同一の構成要素である個々の結晶粒子（以後、これを結晶単位とよぶ）が自由に塑性滑り変形できる状態を考えた。したがって、電子計算機によるシミュレーションでは、延伸前の状態（ランダム配向）を初期状態とした。
- 4) 各結晶単位の方位変化は、試料変形に対する滑り方向ベクトルのアフィン変形^{4),6)}によって表される。

座標系は Fig.1 に示すように、幅拘束一軸延伸の主延伸方向 x_3 軸、フィルムの厚さ方向 x_1 軸、幅方向 x_2 軸とする。結晶単位胞⁷⁾は斜方晶系に属し、結晶単位固定座標は $u_1=a$, $u_2=b$, $u_3=c$ の各軸とし、O- $x_1x_2x_3$ と O- $u_1u_2u_3$ 座標系は Fig.1 に示す Euler 角の関係で与えられる。

2.1 初期条件の設定

電子計算機で行うシミュレーションは、10,000 個の結晶単位を用いた。これらの方位に関する初期値は、乗算合同法による乱数発生法を採用した。Fig.1 に示した Euler 角 θ , ϕ および η に、 $0 \leq \theta \leq \pi$, $0 \leq \phi \leq 2\pi$, $0 \leq \eta \leq 2\pi$ の範囲の値で、ランダムな配向状態を得た。

2.2 単独滑り作用によるシミュレーション

幅拘束一軸延伸 st-PP フィルムで考えられる 5 種類の滑り系³⁾、① (100) 面の $\langle 010 \rangle$ 滑り、② (100) 面の $\langle 001 \rangle$ 滑り、③ (010) 面の $\langle 001 \rangle$ 滑り、④ {110} 面の $\langle 001 \rangle$ 滑り、⑤ {110} 面のこの面に平行で $\langle 001 \rangle$ に直交する滑り、以後、この滑り系を {110} $T \langle 001 \rangle$ と略記する。これら 5 種類の滑り系をそれぞれ単独に作用させ、シミュレーションを行う。シミュレーションの実行は、まず個々の結晶単位、例えば、 r 番目の単

位の k 番目の滑り系にせん断ひずみ増分 $d\gamma^{(k)}$ を入力して負荷する。その結果、試料の x_1 , x_2 , x_3 方向の線ひずみへの寄与は、

$$d\varepsilon^{(k)} = \hat{T}^{(k)} d\gamma^{(k)} \quad (1)$$

となる。ここで、 $\hat{T}^{(k)}$ は r 番目の要素の k の滑り系の滑り面法線ベクトルと滑り方向ベクトルからなる方向余弦成分で、この場合は、これらの基本ベクトルの x_1 , x_2 , x_3 軸成分で要素が決定される。したがって、この $d\gamma^{(k)}$ をパラメータ定数として、計算の各ステップごとに入力した。各結晶単位に所属する滑り系の中から活動度の高いものを選択することは、後述するように各要素について、塑性仕事量を計算することが可能であるが、實際上、要素に属する滑り系の数が多く、各ステップごとに各要素の滑り系に活動度の順位を決定することは容易ではない。したがって、本報では計算を簡略化するとともに、計算の正当性を検証することを考えて以下の方法を採用した。

すなわち、5 種類の滑り系の中から少数の滑り系を直観的に選択するために、幅拘束一軸延伸時の長さ、幅および厚さの変化と、シミュレーションの場合、ひずみに対応するシミュレーションステップに伴う上記各量の変化の傾向とを比較検討して、測定結果を満足する滑り系を次の方法で選択した。 r 番目の結晶単位

Fig.1 Eulerian angles θ , ϕ and η specifying the relation between the principal axes O- $u_1u_2u_3$ of the crystal unit and the Cartesian coordinates O- $x_1x_2x_3$. Polar and azimuthal angles θ_j and ϕ_j specifying the orientation of a given j -th axis of the structural unit with respect to the Cartesian coordinates O- $u_1u_2u_3$. Polar and azimuthal angles θ_j and ϕ_j specifying the orientation of the j -th axis of the structural unit with respect to the Cartesian coordinates O- $x_1x_2x_3$ fixed within the space of film specimen

Table 1 Slip system of st-PP crystal

Slip plane	Slip direction
(100)	$\langle 010 \rangle$
(100)	$\langle 001 \rangle$
(010)	$\langle 001 \rangle$
{110}	$\langle 001 \rangle$
{110}	Transverse to the c -axis in {110}

の滑り系 k が、活性化して所定の 1 ステップ $d\gamma^{(k)}$ の進行に伴って生ずるせん断ひずみが、主延伸方向、幅方向および厚さ方向の延伸倍率への寄与は、(1) 式を $O-x_1x_2x_3$ 座標系で表し、その対角線成分から、

$$\lambda_i^r = 1 + d\epsilon_i^{(k)} \quad (i=1, 2, 3) \quad (2)$$

で与えられるが、これを各単位について算術平均して、

$$\lambda_i = (1/n) \sum_{r=1}^n \lambda_i^r$$

を各ステップについて計算することによって⁴⁾、ステップの増加に伴う主延伸方向、幅方向および厚さ方向の変形が、幅一定である純粋せん断変形を都合よく説明できるか否かを、各滑り系ごとに検討し、シミュレーションは後述する最大塑性仕事の原理⁸⁾に基づき行う。

2.3 滑り系の選択

前項で採用することにした各滑り系³⁾を各変形段階(ステップ、以後これを step と略記する)ごとに、それぞれの結晶単位に 1 個ずつ最大塑性仕事の原理⁸⁾に従って配分する。すなわち、各 step で 10,000 個の各単位について、上記の滑り系を単独で活動させた場合に、各 step の各単位の変形によって生ずる塑性仕事の計算値を最大にする滑り系を、step ごとの各単位について見いだす。これまでの報告³⁾で一般的に記述したように、特定の step において、 r 番目の単位の k 番目の滑り系に注目して、1 step のひずみ増分によって行われる塑性仕事増分 $dW_r^{(k)}$ は、

$$dW_r^{(k)} = \tau_r^{(k)} d\gamma_r^{(k)} \quad (3)^{*1}$$

で与えられる。ここで、 $\tau_r^{(k)} >$ 臨界せん断応力 $\tau_r^{CR(k)}$ となり、滑り系 k に作用するせん断応力成分 $\tau_r^{(k)}$ は、滑り面の法線ベクトル ${}^r\mathbf{n}_p^{(k)}$ 、滑り方向ベクトル ${}^r\mathbf{n}_s^{(k)}$ と r 番目の結晶単位固定座標系 ($O-u_1u_2u_3$) に関する応力テンソル ${}^r\boldsymbol{\sigma}_r^c$ によって、

$$\tau_r^{(k)} = {}^r\mathbf{n}_s^{(k)} \cdot {}^r\boldsymbol{\sigma}_r^c \cdot {}^r\mathbf{n}_p^{(k)} \quad (4)$$

で表され、また ${}^r\boldsymbol{\sigma}_r^c$ は均一応力分布の仮定によって、巨視的に $O-x_1x_2x_3$ 座標系で仮定する純粋せん断応力⁴⁾

$$\begin{bmatrix} -K & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & K \end{bmatrix} \quad (5)^{*2}$$

と $O-x_i$ 座標系および $O-u_i$ 座標系との間の座標変換マトリックス $R(a_{ij})$ の成分によって、

$${}^r\boldsymbol{\sigma}_{ij}^c = K(a_{3i}a_{3j} + a_{1i}a_{1j}) \quad (6)$$

で表される。したがって、 $d\gamma_r^{(k)} = \text{const.}$ と仮定し、また単位番号 r によって、その結晶単位の方が $O-x_i$ 座標系について定まり、 ${}^r\mathbf{n}_p^{(k)}$ 、 ${}^r\mathbf{n}_s^{(k)}$ の方位が結晶単位内で既知であるから、各変形段階ごとに、各単位について、それぞれの滑り系についての塑性仕事増分量が計算できる。したがって、各 step ごとの各単位について、所属する滑り系のうち、塑性仕事増分量の最大のものを、後述の (7) 式によって選択する。

2.4 変形段階 (step) の進行に伴う結晶単位の配向

任意の塑性変形段階 (step) で、 r 番目の結晶単位の k 番目の滑り系が活性化して、せん断ひずみ増分 $d\gamma_r^{(k)}$ が起こると、結晶の滑り面の回転が起こり、その結果、滑り面法線ベクトルの x_i 方向成分は 1 step 前のその面法線ベクトルの同一方向成分が (2) 式に従って λ_i^r 倍され、そのベクトルの長さが規格化された場合に等しく、滑り方向と滑り面法線との直交性が保持されるという仮定¹³⁾によって新しい面法線方向ならびに結晶単位の u_i の方向が決定される。

本報の場合、5 個の滑り系³⁾から、後述する (7) 式によって決定できる。以下、step の進行による結晶単位の方位変化は、その都度 (8) 式 (後述する) により進められ、各単位が新たな方位 (θ, ϕ, η) に達すると、次の滑りを支配する滑り系が、その時点の方位を用いた最大塑性仕事によって決定され、次の新たな方位決定を導くことになる。なお、各滑り系のせん断ひずみ増分 $d\gamma_r^{(k)}$ は簡単化のため一様と仮定して、実際の計算は $d\gamma_r^{(k)} = d\gamma^{(k)} = d\gamma = 0.5$ を使用した。

3. 実験

3.1 試料

試料として使用した st-PP は、三井化学㈱から提供された SPH-0452 (MI 値 4.0 g/10 min) を使用した。

3.2 試料フィルムの成形と幅拘束一軸延伸

試料のペレットをゴンノ水圧機製作所製加圧プレス機を使用して、成形温度 $160^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ 、200 kgf/cm² の圧力のもとで、厚さ 0.5 mm のシートを成形し、成形後、水中に急冷して 240 mm × 240 mm の試料を作製した。このフィルムを幅 94 mm、長さ 94 mm に切り、80

Table 2 Changes of density and crystallinity with draw ratio for strip-biaxially stretched st-PP film

Draw ratio	Density (g/cm ³)	Crystallinity (%)
2.0×1.0	0.882	37.0
3.0×1.0	0.883	38.4
4.0×1.0	0.884	39.8

*1 ここでは、 r 番目の単位に注目しているため、 r の表示をそれぞれ付して示した。

*2 ここで、幅拘束一軸延伸は、ロール圧延と異なり、 x_1 軸(厚さ方向)は、消極的圧縮軸である。これまでの極点図形の測定によれば、ロール圧延と幅拘束一軸延伸がポリビニルアルコール^{9),10)}、ポリエチレンテレフタレート^{11),12)}で同じ配向挙動を示している。

mm×80 mm のチャック間距離とし、この上に 10 mm 方眼の標線を描き、幅拘束一軸延伸用の試料とした。

シートの延伸は、東洋精機製作所製二軸延伸機を使用して、延伸温度 110℃±5℃、余熱時間 3.5 分、延伸速度 350 mm/min で延伸し、その後延伸温度で 10 分間放置したのち、室温まで放冷した。延伸は幅拘束一軸延伸で、主延伸方向 2.0、3.0 および 4.0 倍のものを試料に描いた格子線の変形率から得た。

3.3 幅拘束一軸延伸試料の結晶化度の測定

幅拘束一軸延伸したフィルムの結晶化度の測定は、四塩化炭素-メタノール混合系の密度勾配管を用い、温度 23℃±1℃の恒温下で測定し、結晶化度は次式に示す密度の加成式から評価した。

$$d = X_{cv} \cdot d_{cr} + (1 - X_{cv}) d_{am}$$

ここで、 d は測定した各試料の密度 (g/cm³)、 d_{cr} は結

晶相の密度、0.93 g/cm³¹⁴⁾、 d_{am} は非結晶相の密度、0.856 g/cm³¹⁴⁾、 X_{cv} は結晶化度である。各幅拘束一軸延伸フィルムの密度、結晶化度を Table 2 に示した。

3.4 広角 X 線回折による極点図形解析

広角 X 線回折装置は、理学電機製 (RINT-2500 TN) を使用し、これに極点図形解析装置 (CAT. No. 9258 E 101) を付設し測定した。測定にあたり、反射法および透過法の測定を併用し、非晶性散乱、空気散乱および吸収、照射面積の補正は、すでに報告している方法¹⁵⁾ に準じて行い、得られた各回折面の反射法と透過法の強度の重ね合わせも、これまで¹⁵⁾ と同じ方法で行った。今回使用した測定系は、全自動測定により極点図形が作図される。スリット系を絞り単回折となるように条件設定できたので、st-PP 結晶の回折面は Corradini ら⁷⁾ の報告をもとに、Bragg 角 $2\theta=12.2^\circ$

Fig. 2 Observed pole figures of strip-biaxially stretched st-PP film

の (200) 面, (010) 面 ($2\theta=15.9^\circ$) および (111) 面 ($2\theta=20.6^\circ$) の各面法線の極点図形を作図した。

4. 実験結果とシミュレーションの比較

4.1 幅拘束一軸延伸試料の極点図形

Fig. 2 に各延伸倍率試料の (200), (010) および (111) 面法線の極点図形を, フィルムの厚さ方向 x_1 軸が極, x_2 - x_3 面への傾きを極角 θ_i , 幅方向 x_2 軸からの面法線の方位を角度 ϕ_i として表示した。

図に示した各面法線の配向挙動の特徴は (200) 面の法線がフィルムの厚さ方向, (010) 面の法線がフィルムの幅方向に各回折強度が集中する分布を示している。

したがって, 第 1 層線に属する (111) 面の法線は, 極角 θ_i が $60^\circ\sim 90^\circ$ の位置で, 方位角 ϕ_i が 40° 近傍に強度の極大を示す。このような幾何関係は, すでに報告した RHDPE フィルムで測定した (110), (200), (020) 面の配向挙動⁴⁾ とよく似た関係である。特に, このポリエチレンの (110) 面の法線は赤道反射で, 極角 $\theta_i=60^\circ\sim 90^\circ$ の極大が分布している。st-PP の (111) 面の法線の極角方向の分布も同じ傾向が認められた。

4.2 塑性滑りモデルを用いた極点図形シミュレーション

a. シミュレーション法

Fig. 3 は塑性滑りモデルを用いて, 幅拘束一軸延伸試料の結晶各回折面法線の配向分布関数の電子計算機によるシミュレーションのフローチャートを示した。

b. 各滑り系を用いたシミュレーションによる形状変化

幅拘束一軸延伸時, フィルム断面内 (x_1 - x_3 軸間で) のせん断変形が, 結晶単位内で考えられる各滑り系のせん断変形によって説明可能か否かをみる上で, 本報で採用した 5 種類の滑り系, それぞれから計算される変形の様子を Fig. 4 に示した。この図によれば, 幅拘束一軸延伸による変形は, 厚さ (x_1 軸) が減少し, 幅方向はほとんど寸法変化なし, 主延伸方向 (x_3 軸) が伸長を受ける変形であり, この変形挙動を説明できる滑り系は, (b) 図の $k=2$, (100), $\langle 001 \rangle$ 滑り, (c) 図の $k=3$, (010), $\langle 001 \rangle$ 滑りおよび (d) 図の $k=4$, $\{110\}$, $\langle 001 \rangle$ の各滑り系であることが判明した。これに対し, (a) 図に示した (100), $\langle 010 \rangle$ 滑り系および $\{110\} T \langle 001 \rangle$ 滑りである (e) 図の各方向の変形の様子は, 延伸に伴って幅が増加し, 主延伸方向の伸びが少なく, 実際の変形と異なった挙動を示すことが明らかになった。(b), (c) および (d) 図の塑性変形は, いずれも chain slip の滑り系に基づくものであり, 幅拘束一軸延伸時の塑性滑りが, これら chain slip によって変形していると考えられる。

c. 複合滑りを用いたシミュレーションの滑り系の優先性

ポリエチレンの結晶では, chain slip が発生する滑り面は, (100), (010), $\{110\}$ の各面であることが報告されている^{16)~18)}。しかし, st-PP 結晶に関するこのような情報は不確実であるが, 本報に示した幅拘束一軸延伸 st-PP フィルムでは, Fig. 4 に示した chain slip タイプの変形が有効に作用することが判明した。滑り系の活性化は結晶単位に依存するので, 各塑性ひずみ増分の各 step で各方位の単位について, 活性化される滑り系を最大塑性仕事の原理⁹⁾ を用いて, 5 種類の滑り系から 1 個ずつ選択する。

5 種類の滑り系で, $k=1$; (100), $\langle 010 \rangle$, $k=2$; (100), $\langle 001 \rangle$, $k=3$; (010), $\langle 001 \rangle$, $k=4$; $\{110\}$, $\langle 001 \rangle$, $k=5$; $\{110\} T \langle 001 \rangle$ の $n_p^{(k)}$, $n_s^{(k)}$ の成分は, $\{110\}$ 面を除いて u_1 , u_2 , u_3 軸のいずれかと一致し, $\{110\}$ 面の法線の u_1 軸とのなす角を $\Phi_p^{(1)}$ とすれば, (4)~(6) 式を (3) 式に代入して, 特定の方位

Fig. 3 Flow chart of computer simulation for calculated pole figures of strip-biaxially stretched st-PP film

(a) $k=1$, n_p : {100}, n_s : <010>, (b) $k=2$, n_p : {100}, n_s : <001>, (c) $k=3$, n_p : {010}, n_s : <001>, (d) $k=4$, n_p : {110}, n_s : <001>, (e) $k=5$, n_p : {110}, n_s : <001>, ▲: draw ratio, ■: width ratio, ●: thickness ratio

Fig.4 Changes of calculated ratios with simulating step numbers for strip-biaxially stretched st-PP film

にある1単位内の各滑り系の活動による塑性仕事増分は、

$$dW_{17}^{(1)} = [(a_{32}a_{31} - a_{12}a_{11})d\gamma^{(1)}]K \quad (7-a)$$

$$dW_{17}^{(2)} = [(a_{33}a_{31} - a_{13}a_{11})d\gamma^{(2)}]K \quad (7-b)$$

$$dW_{17}^{(3)} = [(a_{33}a_{32} - a_{13}a_{12})d\gamma^{(3)}]K \quad (7-c)$$

$$dW_{17}^{(4)} = \{[(a_{31}\cos\Phi_p^{(1)} + a_{32}\sin\Phi_p^{(1)})a_{33} - (a_{11}\cos\Phi_p^{(1)} + a_{12}\sin\Phi_p^{(1)})a_{13}]d\gamma^{(4)}\}K \quad (7-d)$$

$$dW_{17}^{(5)} = \{[(a_{31}\cos\Phi_p^{(1)} + a_{32}\sin\Phi_p^{(1)}) \times (-a_{31}\sin\Phi_p^{(1)} + a_{32}\cos\Phi_p^{(1)}) - (a_{11}\cos\Phi_p^{(1)} + a_{12}\sin\Phi_p^{(1)}) \times (-a_{11}\sin\Phi_p^{(1)} + a_{12}\cos\Phi_p^{(1)})]d\gamma^{(5)}\}K \quad (7-e)$$

ここで、 $d\gamma^{(k)}$ ($k=1\sim 5$) は各滑り系の滑り量、 $\Phi_p^{(1)}$ は st-PP の場合、 68.9° となり、 $R(a_{ij})$ の要素、すなわち、結晶単位の方角が決まっていると、(7) 式からの計算値を比較することによって、各 step で、各单位に

ついて最大の活性度を有する滑り系を見いだすことができる。各塑性変形段階 (step) ごとに、これら3つの滑り系が10,000個の結晶単位で、どのような割合で現れるかを各変形段階 (各幅拘束一軸延伸率に対応する変形率を示す) について Table 3 に示した。

幅拘束一軸延伸では、{110}、<001>滑りが最も強く作用し、続いて(100)、<001>、(010)、<001>滑りの順で与えられた。st-PP 結晶単位胞内の分子配列に伴う原子密度、ひいては構造因子⁷⁾は(100)、{110}の両面の値が高くなっている点からも妥当と考える。

d. 幅拘束一軸延伸の進展 (step の進展) による結晶単位の配向挙動

幅拘束一軸延伸の塑性変形は、分子鎖軸方向の滑り (chain slip) により発現し、その滑り面は、{110} 面、続いて (100)、(010) 面の順に滑りを生ずることが明

Table 3 Changes of proportions of each selected slip system and its average with simulating step numbers in the multi-slip system

Step	(100) <010> (%)	(100) <001> (%)	(010) <001> (%)	{110} <001> (%)	{110} T <001> (%)	draw ratio
1	8.54	24.72	8.03	35.01	23.7	DR=2.0
2	5.35	36.59	11.3	39.36	7.4	
3	2.62	29.59	13.5	49.07	5.22	
4	1.25	25.75	12.3	57.44	3.26	
5	0.48	24.2	12.08	61.46	1.78	
6	0.29	23.98	10.5	63.95	1.28	
7	0.16	23.33	9.55	66.1	0.86	
8	0.13	24.27	7.94	67.1	0.56	
9	0.09	24.3	7.36	67.95	0.3	
10	0.05	24.97	6.59	68.13	0.26	
11	0.03	25.82	6.16	67.78	0.21	DR=3.0
12	0.01	27.15	5.87	66.77	0.2	
13	0	27.58	5.65	66.67	0.1	
14	0.01	28.09	5.17	66.62	0.11	
15	0	29.68	4.89	65.37	0.06	
16	0.01	31.19	4.98	63.81	0.01	
17	0	31.97	4.88	63.11	0.04	
18	0	32.16	4.72	63.1	0.02	
19	0	34.23	4.52	61.19	0.06	
20	0.01	35.02	4.46	60.47	0.04	DR=4.0
21	0	36.09	4.17	59.7	0.04	
22	0	37.86	3.98	58.14	0.02	
23	0	38.68	4.04	57.27	0.01	
24	0.01	40.75	3.99	55.24	0.01	
25	0	41.2	3.87	54.91	0.02	
26	0.01	43.75	3.73	52.5	0.01	
27	0	43.73	3.93	52.34	0	
28	0.01	46.03	3.84	50.12	0	
29	0	46.37	4.03	49.59	0.01	
30	0	47.78	4.04	48.18	0	
31	0.01	47.28	4.29	48.42	0	
32	0	48.13	4.17	47.7	0	
33	0	48.5	4.34	47.16	0	
34	0	50.55	4.57	44.87	0.01	
35	0	49.93	5.16	44.91	0	
Average	0.54	35.18	6.07	56.9	1.3	

らかになった。したがって、すでに報告した方法³⁾によ
って、1 step 前の状態 (u_i の方位 θ , ϕ , η) から、そ
の
一つ後の step 状態、角度 θ' , ϕ' , η' を算出する式と
して、その一例を示すと、

$$k=4, \{110\}, <001> \text{滑り系に対して,}$$
$$\theta' = \pm \sin^{-1} (1/r_s r') \{ \sin \theta [(\lambda_1')^2 \cos^2 \phi + (\lambda_2')^2 \sin^2 \phi]^{1/2} \} \tag{8-a}$$

$$\phi' = \cos^{-1} \left(\frac{\lambda_1' \sin \theta \cos \phi}{r_s' \sin \theta'} \right) \tag{8-b}$$

$$\eta' = \sin^{-1} \times \left[\frac{-\cos \theta' \sin \theta' \cos (\eta + \Phi_p^{(1)}) + (A+B) r_p' \lambda_3' \sin \theta'}{r_p' \sin 2 \theta' \sin \Phi_p^{(1)}} \right] \tag{8-c}$$

$$A = (1/r_p' \lambda_1') [\cos \phi \cos \theta \cos (\eta + \Phi_p^{(1)}) - \sin \phi \sin (\eta + \Phi_p^{(1)})] \tag{8-d}$$
$$B = (1/r_p' \lambda_2') [\sin \phi \cos \theta \cos (\eta + \Phi_p^{(1)}) + \cos \phi \sin (\eta + \Phi_p^{(1)})] \tag{8-e}$$

となり、 $k=2, k=3$ についても同様に計算できる。
ここで、 $\lambda_1', \lambda_2', \lambda_3'$ は (2) 式で定義される計算可能
な量であり、 r_p', r_s' はすでに報告した論文³⁾ の (45)
式によって計算可能である。
 u_i 軸に関する st-PP 結晶 (200), (010), (111) およ
び (002) の各面の法線の方位は既知⁷⁾ であり、各 step

ごとにそれぞれの結晶単位について、これらの面法線ベクトルの方位が決定できるので、 $k=1\sim5$ の全ての滑り系を Table 3 に示す選択率に基づいて計算した、幅拘束一軸延伸の各倍率試料の (200), (010), (111), (002) 面の各法線の配向状態を極点図形で Fig. 5 に示した。この結果、Table 3 に示した 5 つの滑り系の選択率に基づいてシミュレートした極点図形は、(010) 面の法線がフィルムの幅方向、(200) 面の法線は、フィルムの厚さ方向である $\theta_j=0^\circ$ の極の上に集中し、(111) 面の法線は極角 $\theta_j=60^\circ\sim90^\circ$ で、方位角 $\phi_j=40^\circ$ 近傍に集中する配向分布を示し、この傾向は、Fig. 2 に示した実測のものと傾向が合致している。

この報告で示した st-PP の塑性変形機構は、以前に報告した RHDPE の結晶各主軸の選択配向の様子と本質的に同じであることが明らかになった。本報は、

多結晶集合体モデル^{5),6)}に基づき、有効な滑り系、3組の選択率を最大塑性仕事の原理⁸⁾により決定、選択し変形を進め、極点図形を表示して、実測の極点図形と定性的によく一致することを明らかにしたが、今後、より定量的評価を行うこと、介在する非結晶鎖の取り扱い、滑り系を単独とした点を複合系とするなどが検討すべき課題である。

5. 結 論

st-PP フィルムを幅拘束一軸延伸したときの形状変化および微結晶の配向挙動を、RHDPE フィルムの極点図形解析に使用した方法³⁾により、塑性変形による多結晶集合体内の個々の結晶単位での滑りが作用し、新たな方向への回転を求めるシミュレーション法を適用し、次の結論を得た。

Fig. 5 Calculated pole figures from each dimensional change in crystal unit

(1) 幅拘束一軸延伸の変形は、フィルムの幅がほぼ一定で、主として、主延伸軸 (x_3) とフィルムの厚さ方向 (x_1 軸) の純粹せん断応力が働き、この変形は、 $k=2$, $\{100\}$, $\langle 001 \rangle$ 滑り, $k=3$, $\{010\}$, $\langle 001 \rangle$ 滑り, $k=4$, $\{110\}$, $\langle 001 \rangle$ 滑りの各 chain slip 系が有効な滑り系である。

(2) 上記, 3つの滑り系に最大塑性仕事の原理を適用した複合滑り系として取り扱った場合の, 形状の変化ならびに結晶各回折面の配向分布関数の導出を行い, 実測のものに定性的に一致させるのに, $\{110\}$, $\langle 001 \rangle$, $\{100\}$, $\langle 001 \rangle$ および $\{010\}$, $\langle 001 \rangle$ の順に滑りの優先性が認められた。

幅拘束一軸延伸フィルムの塑性変形機構を, st-PP の多結晶集合体と見立て, 滑りモデルによる変形の評価と結晶各回折面の配向分布関数を導き, 上記の滑り系による変形を明らかにしたが, st-PP 内の非結晶相の効果, 作用を考慮せずに, 結晶単位の塑性滑りに着目して解析したので, 今後非結晶相の効果することならびに結晶単位内に発生する多重滑り作用を考えることが課題である。

付 記

本研究を行うに当たり, 試料を提供していただいた三井化学(株) 名古屋工業所伊藤道康工場長に深謝する。なお, 本研究は, 第9回プラスチック成形加工学会年次大会 (1997.6月, 東京) および日本材料学会第47期学術講演会 (1998.5月, 名古屋) で発表したものをまとめた。

参 考 文 献

- 1) Young, R.J. and Bowden, P.B.: *J. Mater. Sci.*, **8**, 23 (1973)
- 2) 長屋啓次, 波多野靖, 日比貞雄: 成形加工 '97, 363 (1997)
- 3) 丹羽貴裕, 波多野靖, 茂岩統之, 南条 誠, 日比貞雄: 成形加工, **9**, 76 (1997)
- 4) 丹羽貴裕, 波多野靖, 茂岩統之, 南条 誠, 日比貞雄: 成形加工, **9**, 86 (1997)
- 5) Miles, M.J. and Mills, N.J.: *J. Mater. Sci.*, **10**, 2092 (1975)
- 6) 鳥居隆司, 日比貞雄, 隅田克彦, 牧野博文, 前田松夫, 中西英二: 高分子論文集, **45**, 371 (1988)
- 7) Corradini, P., Matta, G., Ganis, P. and Temussi, P.A.: *J. Polym. Sci., Part C*, **16**, 2477 (1967); De Rosa, C. and Corradini, P.: *Macromol.*, **26**, 5711 (1993)
- 8) Bishop, J.F.W. and Hill, R.: *Phil. Mag. Ser. 7*, **42**, 414 (1951)
- 9) 日比貞雄, 鈴木浩司, 平野妙子, 鳥居隆司, 藤田健一, 中西英二, 前田松夫: 高分子論文集, **45**, 237 (1988)
- 10) 日比貞雄, 前田松夫, 印藤 嶺, 柿沢伴紀, 野村春治, 河合弘勉: 繊維学会誌, **28**, 231 (1972)
- 11) 丹羽貴裕, 水上 潤, 長谷川智, 杉本雅信, 日比貞雄: 高分子論文集, **51**, 17 (1994)
- 12) 丹羽貴裕, 図師泰伸, 日比貞雄, 永田紳一, 谷知: 成形加工, **7**, 729 (1995)
- 13) 鈴木浩司, 日比貞雄, 鳥居隆司, 小林雅明, 中西英二, 前田松夫: 高分子論文集, **44**, 491 (1987)
- 14) Branrup, J. and Immergut, E.T. (Eds.): *Polymer Handbook*, 3rd Ed., Vol.28 (1989), John Wiley & Son, New York
- 15) 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**, T-371 (1980)
- 16) Kelley, A. and Groves, G.W.: *Crystallography of Crystal Defects* (1970), Longmann, London
- 17) Hay, I.L. and Keller, A.: *Kolloid Z.-Z. Polym.*, **204**, 43 (1965)
- 18) Reneker, D.H. and Geil, P.H.: *J. Appl. Phys.*, **31**, 1916 (1960)