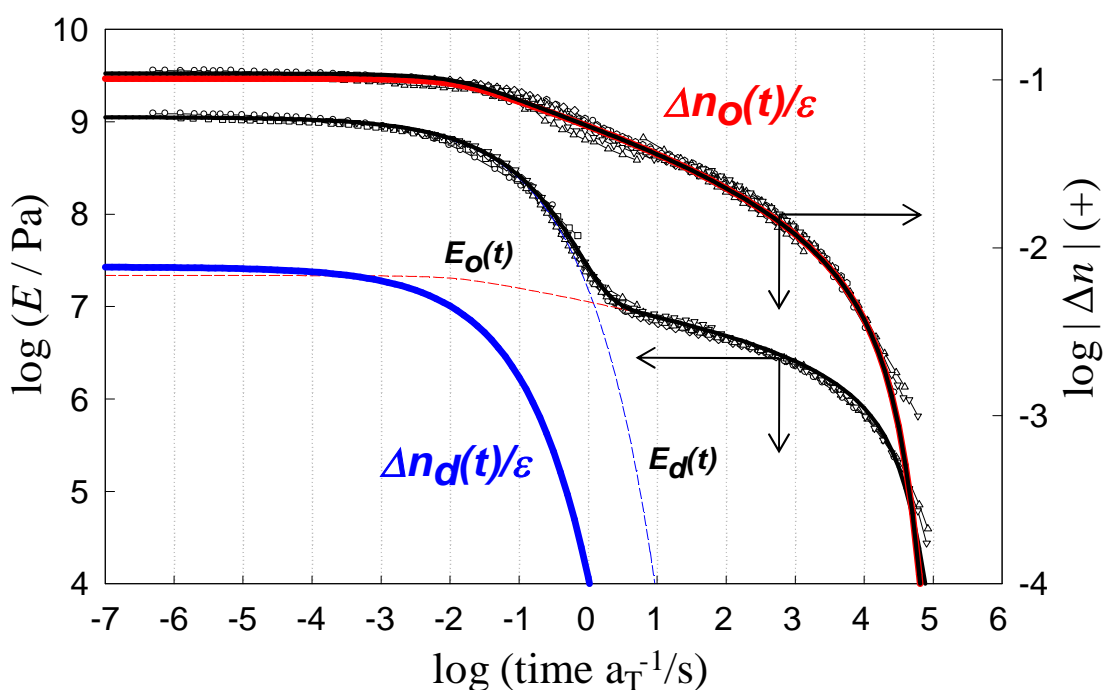


## 微小変形下での高分子ガラスの変形機構

非晶性高分子を変形させると、高分子の結合角の変化によるセグメント内歪とセグメントの配向の両者が生じます。それらの知見は、フィルム試料の一軸延伸後の応力・複屈折緩和挙動の解析結果から得ることができます。

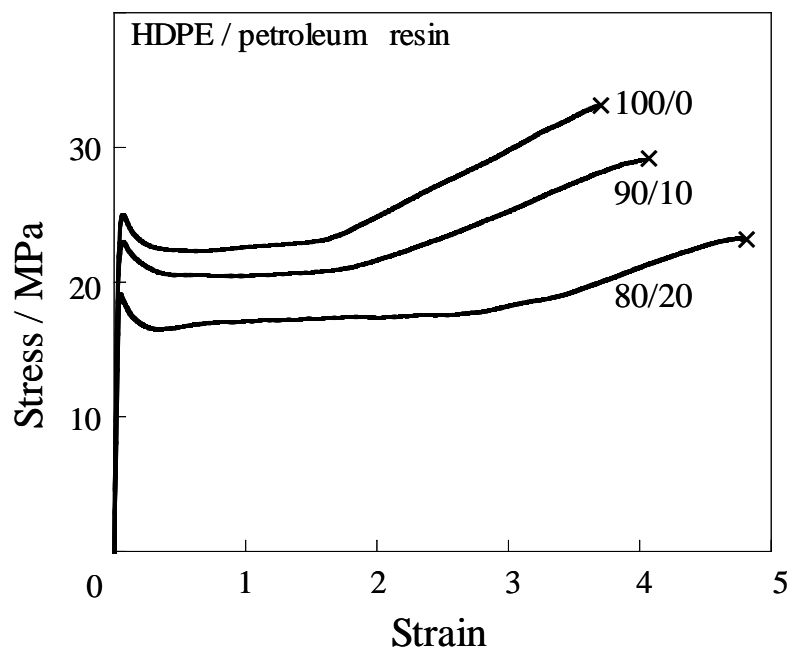
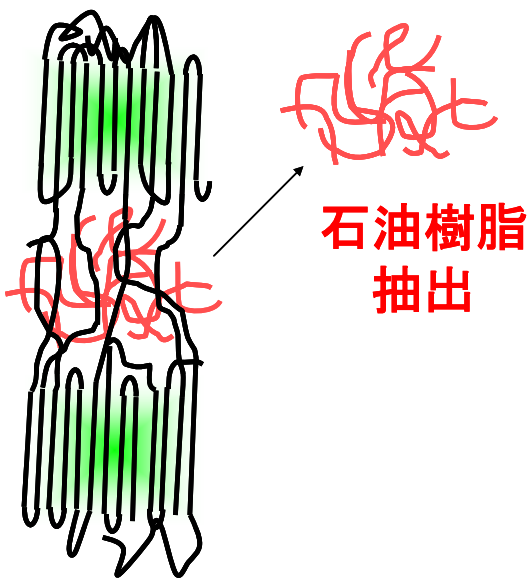
緩和応力と緩和複屈折への歪みによる寄与をKohlrausch-Williams-Watts式、配向による寄与を分子鎖同士の引きずり合いを考慮した修正Rouse式で表されると仮定して計算することで、複屈折と応力に対する「歪み」の寄与 $\Delta n_d$  (青の実線)と $E_d$  (青の破線)、複屈折と応力に対する「配向」の寄与 $\Delta n_o$  (赤の実線)と $E_o$  (赤の破線)のように、「配向」と「歪み」の分離評価が可能になります。緩和応力と緩和複屈折の形状の大きな違いは、ガラス領域において $\Delta n_o$ が $\Delta n_d$ に比べて大きいものに対して、 $E_o$ が $E_d$ に比べて小さいことによります。



# 結晶性高分子の非晶構造制御と変形挙動

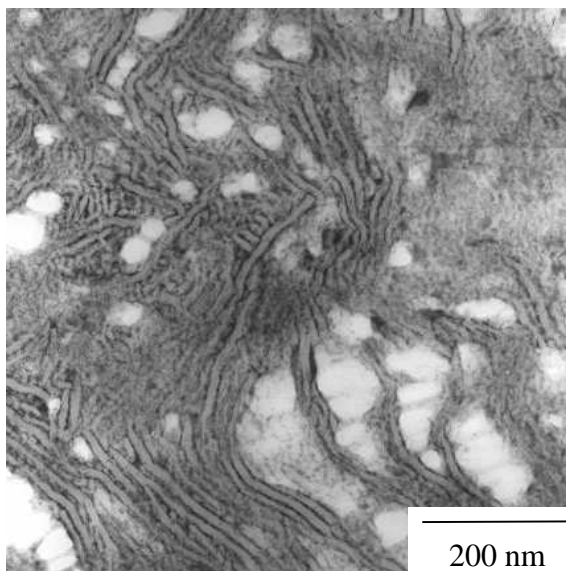
結晶性高分子は結晶相と非晶相から構成されています。非晶相中のタイ分子は結晶相の応力伝播素子として力学物性における重要な役割を担い、他の分子鎖も力学物性に影響を及ぼすと考えられます。相溶性を示す結晶性／非晶性高分子ブレンドを溶融結晶化させて結晶性高分子のラメラ間非晶領域に非晶性高分子を取り込ませた後、非晶性高分子を抽出すればラメラ間非晶領域における分子鎖の数密度が異なる試料を得ることができます。

石油樹脂抽出後のHDPEフィルムにおいて、ラメラ間非晶領域の分子鎖の数密度を低下させたものほど、降伏応力が減少して、伸びが向上することがわかりました。また、結晶化度がほとんど変わらない試料であるにも関わらず、非晶領域の分子鎖の数密度を低下させたものほど初期弾性率が低下するという結果が得られました。降伏応力や初期弾性率の低下は、非晶領域において力を伝達できる分子鎖が減少したことによると考えられます。



HDPE単体では延伸前に存在したラメラが均一にたわみ、その隙間に小さなボイドが形成されます。それに対して、石油樹脂を抽出してラメラ間非晶領域の分子鎖の数密度を低下させた試料では延伸前に存在した厚いラメラが不均一にたわんで、その近傍では大きなボイドが形成されました。隣接するラメラ間で力を伝達する分子鎖の数密度が減少していれば、その状態で力が加えられると支点間の距離が長くなった状態でたわむので、よりたわみやすくなって大きな変形をすると同時に、動けるスペースが増大しているためにボイドも増加したと考えられます。

**stretching**



200 nm