(昭和 40 年 11 月 30 日 受理)

ポリプロピレン皮膜の延伸に関する研究

第 1 報 1 軸延伸と配向の光学的観察

第 2 報 2 軸延伸と配向の光学的観察

東京都立大学工学部 岡島 三郎・栗原 和彦

STUDIES ON STRETCHING OF POLYPROPYLENE FILM. (I), (II)

By Saburo Okajima and Kazuhiko Kurihara

(Faculty of Technology, Tokyo Metropolitan University, Setagaya-ku, Tokyo, Japan)

I. OPTICAL INVESTIGATION OF THE MONOAXIAL STRETCHING

A sample of polypropylene film, of which the crystalline parts were paracrystalline, was stretched monoaxially in a polyethylene glycol bath at 110°C, 130°C, and 160°C, and then quenched to room temperature. The refractive indices, n_{pp} , n_{ps} and n_{ss} , parallel to x , y and z axes respectively, were measured at 20~21°C by using an Abbe refractometer, where x and y axes were parallel to and perpendicular to the stretching axis respectively and z parallel to the normal to the film surface. The density of the film was obtained from the predetermined n_{130} vs density relation at 20~21°C and all the refractive indices were corrected to the values of the standard density 0.900.

The following results were obtained:

- (1) The orientation is symmetric around the stretching axis as it is in a filament. The relation n_{pp} or n_{ps} ($=n_{ss}$) vs λ , the stretching degree, is of saturation type and it may be expressed approximately by the Kratky's deformation formula. The maximum value of λ amounts to about 1000% and the corresponding birefringence is 0.033—0.036.
- (2) The orientation behavior at 110°C is similar to that at 130°C, but it differs from that at 160°C; at the latter temperature the orientation is lower than that at 110°C or 130°C.
- (3) The stretching was made at 10, 100 and 2000%/min at each temperature but the effects on the orientation behavior is negligible within the experimented range.
- (4) The density of the film becomes higher as the stretching temperature is raised and the film is stretched more slowly.

II. OPTICAL INVESTIGATION OF BIAXIAL STRETCHING

The reorientation behavior of the monoaxially oriented film was investigated by optical means. The film, which had been stretched monoaxially at 110°, 130° and 160°C to a degree such as $\Delta n = n_{pp} - n_{ps} = 0.010 - 0.027$, was restretched perpendicularly to the first stretching direction at the same temperature as that of the first stretching; the rate of stretching was 100%/min in all cases. The following results were obtained:

- (1) As the restretching degree λ' grows larger, n_{pp} decreases, n_{ps} increases and the n_{pp} vs λ' and n_{ps} vs λ' curves intersect with each other at a point where the biaxially stretched film is ideally balanced, i.e., $n_{pp} = n_{ps} = n_{ss}$ continues to decrease slowly with λ' , but through a small maximum at the early stage of the restretching. Hence n_{pp} is equal to n_{ss} for the value of λ' larger than 600%, while $n_{pp} < n_{ps}$ for the smaller restretching.
- (2) The reorientation behavior at 110°C is similar to that at 130°C but the film restretched at 160°C has lower orientation than that of the film restretched at 110° or 130°C. This trend is akin

to that found in the monoaxial stretching.

(3) On the restretching of a film, the higher the degree of orientation of the film is, the lower the value of n_{ss} of the biaxially balanced film is. This suggests that the tendency of molecular chains to orient parallel to the film surface is higher in the film with higher degree of orientation than in one with lower degree of orientation.

(4) When a film is stretched, n_{ss} decreases in proportion to the film thickness D and the values fall on the same line irrespective to the type of stretching, i.e., mono- or biaxial stretching.

(5) The density of the film is higher when it is restretched at higher temperature. The density also increases steeply at first but decreases later slowly with increasing restretching, but this change is slight as compared to the temperature effect. (Received November 30, 1965)

第1報 1軸延伸と配向の光学的観察

1. 緒 言

従来一般に製造されているポリマー皮膜は無配向である。それは繊維のように1軸に延伸配向させれば裂け易く使用に耐えないからである。しかるに最近互に直交する2軸方向に延伸した皮膜は1軸に比べて裂け難いばかりでなく、衝撃強度その他において極めて優秀な性能を持つことが知られ、2軸延伸皮膜と称してその工業的生産が開始された。また1軸延伸皮膜もその軽度のものは適度に裂け易いことを利用して特殊包装用に、また高延伸したテープは高強度を利用してテープヤーンとして実用化され、また特に高配向のためにフィブリル化しやすい性質を巧みに利用してスプリットヤーンの工業的生産も検討されだした。このように皮膜も積極的延伸を中心としてその姿を著しく変えようとしている。

ところが皮膜の延伸と配向および延伸条件の系統的研究はあまり行なわれていない。1軸延伸はおそらく繊維と類似的に起こると推定されるが、必ずしも一様単純でない場合も知られている。例えば1軸または2軸延伸皮膜のX線干渉図で c 軸(分子軸)に平行する結晶面の干渉点が単純に赤道線上に集まらず、赤道線をはさんで上下に分離する現象が古くから知られている。例えば脂肪族ポリエステル¹⁾、ポリエチレン²⁾、ポリカプラマイド³⁾などに認められる。また特定の結晶面が皮膜面に平行または垂直に配向することも知られている。ポリエチレンテレフタレートでは1軸延伸でベンゾール核の面が膜面に垂直になるといわれ⁴⁾、あるいは平行になる⁵⁾ともいわれている。ポリプロピレンでは1軸延伸により(130)が膜面に垂直になる⁶⁾。またポリプロピレン皮膜の1軸延伸による配向が最近 Samuels⁷⁾により報告されたが、それによると1軸性配向である。

またポリプロピレンの延伸前のTダイ皮膜では c 軸が巻取方向を、 b 軸は厚みの方向に向いており、ローラをかけると一層明瞭になるといわれている⁸⁾。ポリエチレンのインフレーション皮膜では b 軸が巻取方向に垂直な

面内にあり、 a, c 軸は b 軸のまわりに回転する Keller の Type II の状態をとると報告⁹⁾されている。

2軸延伸膜では厚さの方向の異方が重要であるが、これについては De Vries¹⁰⁾、Heffelfinger, Burton ら⁵⁾ Kurokawa, Ban¹¹⁾ の報告があるに過ぎない。よつて著者らは1軸、2軸延伸の配向に関する研究を行ないつつあるが、この内本報においてはまず1軸延伸の光学的観察について報告する。

2. 実 験 法

2.1 試 料

チッソ株式会社提供の厚さ0.1mmのポリプロピレン皮膜を用いた。これは図1のX線図の示すように Smectic 構造で、比重 d_4^{25} (g/cm³ 以下単に d とする) は 0.889 で、ほとんど等方質であつた。

2.2 延 伸

ポリエチレングリコール(以下 PEG とする)浴中で熱延伸した。ポリプロピレンの熱処理浴に関する中井らの検討¹²⁾によると PEG は水よりも効果が大きく、多少ポリプロピレンを膨潤するらしい。

幅 15cm、長さ 6~15cm の皮膜を手回しの延伸器に

Fig. 1. X-ray photograph of the original polypropylene film.

Fig. 2. Three perpendicular coordinates specifying the anisotropy of the film

取り着け、所定温度に保つた浴につけ 5 分間放置後に一定速度で延伸した。ただし 160°C の浴にいきなりつけると皮膜はくずれ、形を保ち得ないので、まず 140°C の浴につけ、5~7 分かけて 160°C に昇温し、その温度で延伸した。

延伸が終わつたならば直ちに浴より取出し、室温の水の中に入れて冷却した。延伸器よりはらずした皮膜は中性洗剤でよく洗い、風乾した。

延伸率 λ はあらかじめ膜面に 1cm 間隔でつけた標点間距離の変化から算出した。

2.3 屈折率の測定

皮膜の互に直交する 3 軸、 pp , ps , ss 方向 (第 2 図参照) の屈折率 n_{pp} , n_{ps} , n_{ss} を岡島¹³⁾の考案した方法により Abbe 屈折計を使つて 20~21°C で測定した。このための浸せき液を検討する目的で、クロルベンゼン、サリチル酸メチルエステル、桂皮アルデヒド、ベンジルアルコールに皮膜を 1~3 日間浸せきして、その間の皮膜の屈折率を測定するとベンジルアルコールを除き、少数点以下 3 桁目が浸せき日数と共に大きくなり、その程度は桂皮アルデヒド、サリチル酸メチルエステル、ジクロルベンゼンの順に大きくなった。ベンジルアルコールの場合のみ一定値が得られたので、もつぱらこれを使用した。この場合は浸せき液は皮膜中に浸入しない。

また 60°C で 1 昼夜 10^{-2} mmHg 程度に減圧乾燥し

Fig. 3. Relation between n_{150} and density of polypropylenes (21°C).

た試験片を乾燥したベンジルアルコールにつけ測定すると

$$n_{pp}=1.4970, \quad n_{ps}=n_{ss}=1.4945$$

と得られ、この乾燥皮膜を 1 昼夜水中につけておいたものの表面付着水をぬぐつて、そのまま測定すると

$$n_{pp}=1.4968, \quad n_{ps}=n_{ss}=1.4945$$

となり一致したので、以後試料は単に風乾するに止め、特に乾燥処理を行なわなかつた。この検討に使用した試料片は AVISUN 社のポリプロピレンで、やはり Smectic 構造をもつていた。

屈折率は密度により異なるから、測定値は次項に述べるようにして密度を測定し補正した。

2.4 密度 d の測定および屈折率の補正

水-エタノール混合媒体を使用して浮沈法で 21°C で d を測定した。

このようにして求めた d と n_{pp} , n_{ps} , n_{ss} の平均値 n_{150} との関係は表 I, 図 3 に示すように直線関係にある。図

Table I. Relation between n_{150} and d at 21°C.

Sample	Treatment	d_4^{21}	n_{150}^{21}	R_L	R_G
1	Untreated	0.8888	1.4947	13.800	23.421
2	Free shrinkage at 100°C	0.9001	1.5017	13.790	23.455
3	" at 130°C	0.9053	1.5050	13.787	23.478
4	" at 160°C	0.9123	1.5095	13.784	23.501

3 の点は等方質に近い皮膜から得たものであるが、延伸皮膜の点もこの直線に乗る (複雑化をさけるために図には省いてある)。点 1 の試料は大部分が Smectic 構造であり、点 2 は少量の Smectic 構造を含み、点 3, 4 は単斜晶系である。ゆえに結晶構造は無関係に直線性が成立

つているわけであり、丹沢¹⁴⁾が他のポリマーについて結晶構造に関係なく Lorentz-Lorenz の式が成立することを認めたのと酷似している。屈折率 n と d との関係式としては (1), (2) 式がある。

$$\frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{M}{d} = R_L \quad (\text{Lorentz-Lorenz}) \quad (1)$$

$$\frac{n-1}{d} \cdot M = R_G \quad (\text{Gladstone-Dale}) \quad (2)$$

(1), (2) 式に実測 n_{150} と d とを入れ、 M に $\text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_3$ の分子量 42.08 を使つて R_L , R_G を計算すると表 1 に示したように R_L が 13.800~13.784, R_G が 23.421~23.501 となる。この R_L と R_G を原子屈折率¹⁵⁾より計算すると $R_L=13.854$, $R_G=23.32$ となり実測値とはほぼ一致している。

P. H. Hermans¹⁶⁾ はセルロースでは(2)式がよく合うことをまた他の種々のポリマーについては丹沢¹⁴⁾が(1)式を用い、結晶系、延伸倍率に無関係によく合うことを報告している。ここでは表1より実験式(3)をつくって使用した。

$$\frac{n-0.9353}{d}=0.6294 \quad (3)$$

すなわち実測の n_{pp} , n_{ps} , n_{ss} の平均値 n_{iso} を(3)に入れて d を求め、各 n_{pp} , n_{ps} , n_{ss} について(3')により $d=0.900$ における推定値を得て、統一的に $d=0.900$ の屈折率にして示した。これより全ての屈折率によって配向度が比較検討できる。

$$\frac{n(\text{測定})-0.9353}{d}=\frac{n(\text{推定})-0.9353}{0.900} \quad (3')$$

2.5 ティラトメトリー

試料 2.4~3.1 g と水銀 45.5~41.2 g とをティラトメータにとり、1°C/min の速度で昇温し、水銀柱の高さ

Fig. 4. Refractive indices (20~21°C) vs stretching degree and corresponding changes in density.

The rate of stretching :

10 %/min. +, 100 %/min. ▽,

2000 %/min. ○

The stretching temperature : 100°C.

を読んで溶融点を半定量的に観察した。ディラトメータの毛管の直径は 0.97 mm であった。

3. 実験結果

次報の2軸延伸が100°C 辺りより容易になり、100°C 以上で実験しているので、これとの関係で1軸延伸も100, 130, 160°C で行なつた。各温度で10, 100, 2000%/min で延伸した時の屈折率の変化を示すと図4~6のようである。

図4の100°C 延伸では10~2000%/min にわたり延伸速度の影響はほとんどなく飽和型の変化をしている。未延伸皮膜に n_{ps} と n_{ss} とにわずかな差があつても、少し延伸すれば、この差は消える。その例を表IIに示した。この傾向は後述の130°C, 160°C の延伸でも認められた。この時 d は100°C の熱処理だけで0.899になり、小延伸で急激に増大し、75% 以上では極めて徐々に増大する。しかし全体の増加分は0.005 g/cm³ 以内である。 d の増加に対しても、10, 100%/min の延伸速度

Fig. 5. Refractive indices (20~21°C) vs stretching degree and corresponding changes in density.

Stretching temperature : 130°C.

The rate of stretching is the same as in

Fig. 4.

Table II. Refractive indices, thickness and density of the polypropylene films stretched at 100°C and 100%/min.

Stretching (λ), %	0	75	150	200	250	300	560	720
Thickness (D), μ	99	76	60	53	46	38	36	34
n_{iso}	1.5010	1.5034	1.5031	1.5037	1.5039	1.5037	1.5040	1.5042
d	0.8988	0.9026	0.9022	0.9031	0.9034	0.9031	0.9036	0.9039
n_{pp}	1.5028	1.5119	1.5149	1.5192	1.5198	1.5210	1.5236	1.5244
n_{ps}	1.5018	1.4969	1.4951	1.4931	1.4927	1.4921	1.4909	1.4904
n_{ss}	1.5008	1.4964	1.4951	1.4931	1.4927	1.4921	1.4909	1.4904

Fig. 6. Refractive indices (20~21°C) vs stretching degree and the corresponding changes in density.

The stretching temperature: 160°C.

The rate of stretching is the same as in Fig. 4

の差は認められないが、2000 %/min では明らかに前2者に比して小さい。

図5は130°Cの場合で、延伸速度の影響の小さいことは130°Cの場合と同じといえる。 d は130°Cの熱処理だけで0.908と上昇し、その後延伸によりほとんど変わらず600%以上の延伸により0.904程度に低下している。

160°C延伸(図6)では配向におよぼす延伸速度の影響はやはり少ない。延伸率0、すなわち熱処理を受けただけでまだ延伸されないものの n_{pp} が大きくなり n_{ps} が小さくなり異方性が大きくなったように見えるのは、140→160°Cの加熱緩和によるものであろう。したがって n_{ps} と n_{ss} の差も増し、その差はかなり延伸しないと消えない(表Ⅲ参照)。

d は130°Cの場合の出発物とほぼ等しいが、延伸により増加し、その程度は延伸速度の大きいほど小さい。こ

Fig. 7. Comparison of stretchings at 100, 130 and 160°C.

れは延伸による結晶の破壊と熱処理による再結晶化と、さらに熱処理温度、時間などの総合効果の反映であろう。延伸速度の小さいもの程熱処理時間が長いから結晶化による密度増大効果も大きいのであろう。

4. 考 察

延伸配向に対する温度効果をみるために100°, 130°, 160°Cの100%/minの場合の n_{pp} と延伸率との関係を比べると図7のようになる。この場合多少 n_{ps} と n_{ss} とは違つていても $1/2 \cdot (n_{ps} + n_{ss})$ は $n_{tso} - 1/2 \cdot (n_{pp} - n_{tso})$ で得られ、また複屈折 Δn は $3/2 \cdot (n_{pp} - n_{tso})$ で与えられるから n_{pp} だけをみれば充分である。図からわかるように100°Cと130°Cとを比較すると両者はよく似ており、高延伸部で130°Cの方がわずかに小さいだけであるが、160°Cの場合は曲線の形も違い、 n_{pp} もかなり小さい。このように100°Cと130°Cとの間には大差はないが130°Cと160°Cとの間にはかなりの違いが認められる。それは図8に示すディライトメータによる本試料の融解

Table III. Refractive indices, thickness and density of the polypropylene film stretched at 160°C and 100 %/min.

Stretching (λ), %	0	20	70	120	220	310	520	600	700	800	1050
Thickness (D), μ	101	92	72	68	50	45	27	23	20	—	—
n_{tso}	1.5065	1.5066	1.5087	1.5091	1.5100	1.5102	1.5098	1.5100	1.5097	1.5102	1.5100
d	0.9076	0.9078	0.9110	0.9117	0.9131	0.9134	0.9128	0.9131	0.9127	0.9134	0.9131
n_{pp}	1.5067	1.5080	1.5090	1.5115	1.5146	1.5163	1.5182	1.5185	1.5188	1.5198	1.5234
n_{ps}	1.5002	1.4999	1.4991	1.4977	1.4955	1.4945	1.4933	1.4929	1.4926	1.4927	1.4909
n_{ss}	1.4982	1.4971	1.4971	1.4960	1.4950	1.4945	1.4938	1.4939	1.4936	1.4929	1.4909

Fig. 8. Dilatometry of the polypropylene film
Heating rate: 1°C/min.
Preheating: (1) at 100°C for 5 min.
(2) at 130°C for 5 min.
(3) 140→160°C for 5 min.

曲線をみるとうなづける。図の曲線(1)～(3)は混雑を防ぐために縦軸に沿ってづらしてあるが、(1)は 100°C に 5 分間、(2)は 130°C に 5 分間保った後 1°C/min で昇温し、(3)は 140°C より 160°C に 5 分間かけて昇温し、以後引き続き 1°C/min で昇温した時の容積変化を Hg 柱の高さの変化で示したものである。曲線(1)と(2)では途中の曲線形も酷似し、いずれも 160°C 辺より融解が著しくなることがわかる。(3)は(1)、(2)に比べると著しく曲線形が違っているのは、140→160°C の急激な加熱が示されているからであり、160°C 以後の経過は前 2 者と大差がない。これより 100°C、130°C に比べ、160°C はすでにかかなりの部分の結晶が融解していることがわかる。この融解実験と延伸実験とで皮膜のうける熱履歴は必ずしも同じとは考えられぬが、100°C と 130°C との延伸の経過が近似し、160°C 延伸がかかなり前 2 者と違っていることがわかる。

図 4～6 によると、 λ がある程度大きくなると n_{ps} と n_{ss} とは一致するから、少くとも光学的には 1 軸配向となる。この 1 軸性配向は X 線の的にも認められるが、それについては後報のでべる。図に示すような飽和型の配向度曲線を書く場合には、繊維の延伸で Kratky の式が適合する場合は従来しばしば認められたので¹⁷⁾、ここでも検討してみる。Kratky の第 1 機構によると構造単位の配向度分布は(5)式で与えられる。

$$J = \frac{v^3}{\{1 + (v^3 - 1)\sin^2\varphi\}^{3/2}} \cdot J_0 \quad (5)$$

J は延伸軸と φ なる角度もつ単位の密度で、延伸倍率 $v=1$ の等方体中では恒数 J_0 である。この(5)式より、 $\langle \cos^2\varphi \rangle$ を計算すると(6)式となり、これから(7)による配向関数 f が得られる。

$$\langle \cos^2\varphi \rangle = \frac{v^3}{v^3 - 1} \left[1 - \frac{1}{\sqrt{v^3 - 1}} \sin^{-1} \sqrt{\frac{v^3 - 1}{v^3}} \right] \quad (6)$$

$$f = 1/2 \cdot (3\langle \cos^2\varphi \rangle - 1) \quad (7)$$

$d=0.900$ の状態で理想配向した時の Δn を、 $\Delta n^0 = 40 \times 10^{-8}$ ¹⁸⁾ とすると v に対する Δn が計算でき、 $d=0.900$ の $n_{tso}=1.5017$ より n_{pp} もわかる。このようにして計算した n_{pp} を $\lambda=(v-1) \cdot 100$ に対してとると図 7 の破線で示したようになる。これと比べて 100°C、130°C 延伸の曲線は $\lambda=200\%$ 位までよく合うが、 λ が大きくなると外れてくる。これらの関係は従来他のポリマーの繊維について認められてきた処と一致している。この外面的な配向過程の Kratky 式との酷似は必ずしもその延伸機構が Kratky 機構と酷似するとの結論には導かない。Kratky 機構はセルロースの束状結晶粒子を対象として考えられたものである。無延伸ポリプロピレンの結晶は折りたたみ結晶であろう。したがって皮膜の延伸中に結晶粒子より糸状分子がほどけてきて束状結晶に再結晶化する過程を考えねばならないであろう。しかし本実験結果は高温におけるこれらの変化の他に、冷却時の変化を含み、実測値より直ちに詳細なる機構を論じすることは困難であり、今後の解析によらねばならない。

本研究は文部省試験研究費の補助を受けて行なつた。文部省並びに試料ポリプロピレン皮膜を提供されたチッソ株式会社に対して感謝する。なお本研究の一部は日本化学会第 18 年会 (大阪, 昭 40. 4) において講演した。

文 献

- 1) C. S. Fuller, C. J. Forsch, N. R. Pape; *J. Am. Chem. Soc.*, **64**, 154 (1942)
- 2) A. Brown; *J. Appl. Phys.*, **20**, 552 (1949)
- 3) Horst-Udo Lenné; *Kolloid-Z.*, **137**, 71 (1954)
- 4) R. G. J. Müller, H. A. Willis; *Trans. Faraday Soc.*, **49**, 433 (1955)
- 5) J. H. Heffelfinger, R. L. Burton; *J. Polymer Sci.*, **47**, 289 (1960)
W. J. Dulmage, A. L. Goddes; *ibid.*, **31**, 499 (1958)
- 6) H. Sobue, Y. Tabata; *J. Appl. Polymer Sci.*, **2**, 62 (1959)
- 7) R. J. Samuels; *J. Polymer Sci.*, **A3**, 1741 (1965)
- 8) Zigmond W. Wilchinsky; *J. Appl. Phys.*, **31**, 1969 (1960)
J. Appl. Polymer Sci., **7**, 923 (1963)

- 9) 伊藤行雄, 稲垣正浩; 高化, 18, 482 (1961)
- 10) I. R. H. DeVries; *Angew. Chem.*, 74, 574 (1962)
- 11) M. Kurokawa, T. Ban; *J. Appl. Polymer Sci.*, 8, 971 (1964)
- 12) 中井章能, 吉川清兵衛, 相老省吾; 織学誌, 17, 997 (1961)
- 13) 岡島三郎, 小泉吉夫; 工化, 42, 810 (1939)
- 14) 丹沢 宏; 高化, 17, 523 (1960)
- 15) R_L について, 日本化学会編, 化学便覧, 丸善

(1958)

R_G について, ハギンス, 高分子物理化学, 丸善 24 頁 (1959)

- 16) P. H. Hermans; *Contribution to the Physics of Cellulose Fibres*, Elsevier (1946)
- 17) 岡島三郎; 高分子学会編, 高分子実験学講座, 第 4 巻
- 18) 次報参照

第 2 報 2 軸延伸と配向の光学的観察

1. 緒 言

第 1 報では 1 軸延伸による配向を光学的に観察, 定量したが, 1 軸延伸した皮膜をその延伸軸に直角方向に新しく延伸 (これを以後 2 軸延伸という) した時の配向の変化を光学的に検討したので以下に報告する。

2. 実 験 法

試料や実験法は特記しない限り本研究第 1 報, 1 軸延伸の場合と同一である。以下では 2 軸延伸に関することだけを記す。

2.1. 2 軸延伸法

第 1 報に記したように 100°C, 130°C, 160°C で 1 軸 pp 方向に $\lambda\%$, 100%/min で延伸した皮膜 I より図 1 に示すように幅 5cm の部分 II を切りとり, ps 方向にそれぞれ 100°C, 130°C, 160°C の PEG 浴に浸せきし, 100%/min の速度で $\lambda'\%$ 延伸し, ただちに水中に入れて急冷した。以後最初の延伸を延伸 I, 延伸率を $\lambda\%$ とし, ps 方向の第 2 段目の延伸および延伸率を延伸 II および $\lambda'\%$ とする。160°C の延伸 I では 140°C の浴に試料を入れ 160°C に昇温し, 160°C で延伸したが, 延伸 II では直接 160°C の浴に入れて延伸した。延伸 I ですでに

160°C に耐えるように熱処理されていて, 160°C でも形を崩すことがなかったからである。

延伸 I により n_{pp} , n_{ps} は n_{iso} よりそれぞれ増大および減少するが, 延伸 II では逆にそれぞれ減少および増大する。延伸 II 後の n_{pp} , n_{ps} , n_{ss} は ' をつけて区別した。すなわち延伸 II でも pp , ps は延伸 I の時の方向によつたのであつて, したがつて λ' が大きくなると $n'_{pp} < n'_{sp}$ となる。

3. 光学的にみた配向挙動

延伸 II による屈折率変化を, 第 1 報の延伸 I による変化 (図の破線) と関連づけて示すと図 2~4 のようになる。図 2 は $\lambda=200\%$ まで 100°C で延伸した皮膜に 100°C で延伸 II を行なつた場合の屈折率の変化である。急激に n'_{pp} は減少し, n'_{ps} は増大し, ほぼ $\lambda'=120\%$ で $n'_{pp}=n'_{ps}$ となり, ss 方向よりみると光学的には等方質となる。延伸 II をさらに続けると $n'_{pp} < n'_{ps}$ となる。その過程で n'_{ss} は引続き減少するが $\lambda' > 600\%$ で $n'_{pp}=n'_{ss}$ となり, 少くとも光学的には ps を軸とする 1 軸配向となる。以後 $n'_{pp}=n'_{ps}$ の皮膜を等方性 2 軸延伸皮膜 (BF II) とする。図 2 では BF II より $\lambda'=600\%$ までは不均一延伸となつたので測定点に欠けている。

130°C 延伸では $\lambda=50, 100, 200, 300\%$ より延伸 II に移つた場合を図 3 に比較した。図の複雑化を避けて測定点を省略してある。この時 λ が小さく, したがつて n_{pp} と n_{ps} との差が小さい程 λ' が小さくて $n'_{pp}=n'_{ps}$ となる。 n'_{ss} は延伸初期に少し大きくなる傾向があるが, 再び減少を続け $\lambda=200\%$ の場合では $\lambda' > 600\%$ で $n'_{pp}=n'_{ss}$ となる。BF II の n'_{ss} は λ の小さい状態より延伸 II に移つたほうが, λ の大きい状態より延伸 II に移つた場合よりも大きく, したがつて $n'_{pp}=n'_{ps}$ は小さい。換言すれば分子軸は延伸 I により膜面に平行になるように配向し, 途中より延伸 II に移つても引続いて配向を続けるから, λ の大きい状態から延伸 II に移つたほうがより分子のねた, したがつて $n'_{pp}=n'_{ps}$ の大きい BF II が得られる。ゆえに BF II の配向は n'_{ss} により単的に示され,

Fig. 1. Biaxial stretching.

Fig. 2. Refractive indices vs degree of stretching λ' at 100°C and 100%/min.

Fig. 3. Refractive indices vs degree of stretching λ' at 130°C and 100%/min.

Fig. 4. Refractive indices vs degree of stretching λ' at 160°C and 100%/min.

Fig. 5. λ vs λ_0' relation for 130°C stretching.

n'_{ss} により機械的性能の一部も変わる。それについては後報に記す。

図4は160°C延伸の場合で定性的には前2者とよく似ている。

BF II に至るまでの λ' を λ_0' として延伸IIの出発皮膜の λ との関係を示す130°C延伸で示すと図5のようで、 λ が大きくなると λ_0' への影響は小さくなる。100°C, 130°C の $\lambda=200\%$ および 160°C の $\lambda=700\%$ より延伸IIに移った時 λ_0' はいずれも120%で、その時の n'_{pp} は1.505~6, n'_{ss} は1.493~4 とほぼ等しい。この場合延伸IIに移る時の n_{pp} その他の屈折率が100°, 130°, 160°C の3者ともに等しいから、また延伸Iの配向過程のほぼ同じような100°Cと130°Cの場合(前報参照)は、延伸IIの過程も互に酷似していると推定され、 λ_0' の等しいこともうなずけるが、100°C, 130°Cとはかなり違う160°Cの場合でもやはり λ_0' が120%になることは興味深い。

さらに BF II を通り越して $n'_{pp}=n'_{ss}$ となるまでの λ' を比べると各温度ともに600%であり、その時の n'_{ps} は1.522~1.519, n'_{ss} は1.491, 1.493 とほぼ等しいが、160°Cの場合が多少配向度の低いのはむしろ当然である。

Fig. 6. n'_{ss} vs λ' (●) and D vs λ' (○) relations.
Stretching state: (1) 130°C, $\lambda=50\%$, (2) 130°C, $\lambda=100\%$
(3) 130°C, $\lambda=200\%$, (4) 130°C, $\lambda=300\%$
(5) 100°C, $\lambda=200\%$, (6) 160°C, $\lambda=700\%$

Fig. 7. n_{ss} vs thickness of the film.
Δ 10%/min ○ 100%/min ● 2000%/min Stretching I
+ Stretching II

n'_{ss} が延伸Ⅱの初期に一時的に多少大きくなるのは本質的現象と考えられる。図6は延伸Ⅱによる皮膜の厚さ D の変化と n'_{ss} の変化とを示すものであるが(原点をつらして示してある), 延伸浴に浸せきした時に, 試料は pb 方向に固定していないので, pb 方向に縮み, D の増大する傾向にあるが, さらに小延伸によつて D も n'_{ss} も大きくなる。しかも D の増大が急に, すなわち D の極大が λ' の小さい所で起こっている場合には n'_{ss} の増大もまた急であり, 逆に D の変化の緩やかな場合は n'_{ss} の変化も緩やかな傾向が認められる。ゆえに延伸Ⅱの初期では, 延伸Ⅰによつてねた分子は, わずかながら引き起こされるようである。もちろん延伸Ⅱを続ければ再びねてくる。

このようにみると D と n_{ss} または n'_{ss} との間に簡単な関係の存在が予想される。そこで第1報の延伸時の D と n_{ss} との関係を見ると図7のように直線関係が見出された。100°C と 130°C との挙動がよく似ていることはすでにしばしば述べてきたが, $n_{ss} \sim D$ の直線関係でもそうで, 両者の直線は一致している。160°C の場合の直線は傾斜が緩い。

次に延伸Ⅱの n'_{ss} と D とを同じ温度の図7上にプロットするとそれぞれ延伸Ⅰの直線上に乗ることがわかる。もちろん BFⅡについても例外ではない。これより延伸ⅠとⅡとの挙動に大差のないことが, この面からもうかがえる。ただし, 130°C, $\lambda=300\%$ の1群のみが直線からはずれるが, その原因は不明である。

図2~4に例示したように延伸Ⅱは非常によく伸び λ' が 200~3000% におよぶ。しかしその原因は λ' の基準を BFⅡ以前の異方性の状態にとつてあるためである。すなわち延伸Ⅰの $\lambda\%$ 延伸した状態を基準にしているからで, BFⅡを基準とした $\lambda''\%$ を考えてみる。 λ' と λ'' との関係は下式のようになる。

$$\lambda'' = \left\{ \frac{(1 + \lambda'/100)}{(1 + \lambda_0/100)} - 1 \right\} \times 100$$

いま配向の尺度として n'_{ps} をとり (100°C, $\lambda=200\%$) (130°C, $\lambda=200\%$), (160°C, $\lambda=700\%$) より延伸Ⅱ

Fig. 8. Comparison of stretching II at various temperatures.

Fig. 9. Densities of the polypropylene films stretched under various conditions. Open and solid symbols represent the stretching I and II respectively.

を比べると図8に示すようになり、100°Cと130°Cとの配向挙動は極めてよく似ており、160°Cでは配向曲線がややねている。これらの関係は延伸Iの関係(第1報第7図参照)とも酷似している。もちろん延伸Iでは3次元の立方体を出発物とし、延伸II(図8)は2次元の立方体を出発物としているので直接比較は困難であるが傾向は比較できよう。図8中の曲線Aは130°Cの延伸Iの曲線を比較のために示したものである。

λ' の2400と2800%とは λ'' では1030と1200%となり、この値は延伸Iでは到達できぬ大きさではない。これに対応する n'_{ps} は1.525位で、1軸延伸の場合の最高値と大差なく、また延伸温度によつてもほぼ一定している。 $n'_{ps}=1.5255$ は $\Delta n=36 \times 10^{-8}$ であつて石塚ら²⁾の繊維の場合の $32 \sim 40 \times 10^{-8}$ (ドラフトおよび延伸速度によつて異なる)と一致しており、高度に配向していることがわかる。

4. 密度の変化

図9は第1報の延伸皮膜の密度 d の変化と関連させて

延伸IIによる変化を示したものである。 d の変化は延伸時の変化と冷却中の結晶化による変化との和であり、各曲線にこまかい変動が認められるが、その解釈は現段階では困難である。全体的には延伸率が大きくなると d が低下する傾向と延伸初期に上昇する傾向とが認められる。これらの変化はあつても大観すれば2軸延伸皮膜は、本実験の条件下では1軸延伸皮膜の d に大差なく、それぞれの延伸温度で決定される範囲内に納つていようである。

本研究は文部省試験研究費の補助を受けて行なつた。文部省並びに試料ポリプロピレン皮膜を提供されたチッソ株式会社に対して感謝する。なお本研究の一部は日本化学会第18年会(昭40.4 大阪)にて講演した。

文 献

- 1) 岡島三郎, 栗原和彦; 織学誌, 22, 206 (1966)
- 2) 石塚 修; 織学誌, 18, 198 (1962)