(昭和41年8月16日受理)

ポリプロピレンの延伸配向機構と力学的性質との
関連性に関する研究

第3報 単斜晶結晶、急冷結晶（擬六方晶）および非結晶3相
混在系での延伸にともなう結晶相の配向評価法について

京都大学工学部 高分子化学教室 高原 弘和・河合 弘迪
大日本セロファン株式会社 山田 哲三

STUDIES ON THE RELATIONSHIP BETWEEN ORIENTATION MECHANISM
AND MECHANICAL PROPERTIES OF ORIENTED POLYPROPYLENE. (3) OR-
IENTATION EVALUATION OF MONOCLINIC AND QUENCHED CRYSTALS IN
SEMI-ANNEALED ISOTACTIC POLYPROPYLENE FROM X-RAY DIFFRACTION.

By Hirokazu Takahara* Hiromichi Kawai* and Tetsuzō Yamada**

*(Department of Polymer Chemistry, Faculty of Engineering, Kyoto University, Kyoto, Japan)

** (Dainippon Cellophane Mfg. Co., Ltd., Takatsuki City, Osaka, Japan)

A procedure for orientation evaluation of monoclinic and quenched crystals in semi-annealed isotactic polypropylene, which is composed of monoclinic and quenched crystalline and amorphous phases, from the x-ray diffractoin has been proposed.

X-ray diffraction diagrams of annealed, quenched and semi-annealed specimens of five kinds of isotactic polypropylene, before and after drawing, were examined. The intensity distribution of x-ray diffraction after several correction was separated into two components, amorphous and crystalline contributions by means of a modified Natta's method. The crystalline contribution of semi-annealed specimen between $2\theta=12.5$ and 20.0° usually consists of the contributions from (110), (040) and (130) planes of monoclinic crystal and (hko) plane of quenched crystal. Thus, the crystalline contribution between $2\theta=12.5$ and 20.0° was further separated into four individual peaks from (110), (hko), (040) and (130) planes by means of a proposed method.

From the azimuthal intensity distributions of (110), (040) and (hko) planes, thus separated, the orientation factors of b- and c-axes of monoclinic crystal and c-axis of quenched crystal can be evaluated by ordinary method, respectively. Orientation factor of a'-axis, newly chosen direction instead of a-axis so as to make an orthogonal relationship between a'-, b- and c-axes, can also be evaluated from the orthogonal relationship.

The changes of the orientation factors of a'-, b- and c-axes of monoclinic crystal and c-axis of quenched crystal during cold-drawing of semi-annealed specimens were studied. Both crystal c-axes showed positive orientation with respect to the stretching axis, while a'- and b-axes of monoclinic crystal showed negative orientation except for slightly positive orientation of a'-axis at relatively lower %-elongations than 50% beyond which the orientation of a'-axis proceeded rapidly and coincided with that of b-axis at beyond 100%.

The orientation behavior of a'- and b-axes within 50 %-elongation resembles to that of b- and a-axes of polyethylene crystal, during the stretching which has been explained successively in terms of the deformation of spherulite structure, and suggests the existence of the same deformation mechanism of spherulite but having a-axis grown lamellae.

(Received August 16, 1966)

1. 緒 言

アイソタクチックポリプロピレンをフィルムまたは繊維に加工する場合、押出された未延伸フィルムまたは紡糸された未延伸繊維は冷却条件に左右され、単斜晶結晶または急冷結晶のいずれかが優位をしめるが、一般には次の延伸工程の容易さのため急冷結晶の優位なものが多く作られている。しかしながら実際の延伸工程中での急冷結晶の挙動は非常に複雑である。すなわち延伸工程では一般に急冷物を加熱しながら（約 100°C 前後——急冷結晶の単斜晶結晶への転換開始温度以上）延伸しているために Fig. 1¹⁾ より推定されるように実際におこっている現象は急冷結晶の延伸配向、配向急冷結晶の単斜晶結晶への転換、転換単斜晶結晶の延伸配向あるいは延伸率が非常に大きい場合には単斜晶結晶の延伸による擬六方晶結晶への再転換などの組合さつたものであると考えら

Fig. 1. Change in temperature of isotactic polypropylene film (20 μ) during the heating on roll or in air oven.

* Gailey (0.912 g/cm³)³⁾ および 岸 (0.907 g/cm³)⁴⁾ らにより実験的に求められている値の平均値をとつた

れる。このためポリプロピレンの延伸にともなう結晶および非結晶相の配向について論ずる場合、まず単斜晶結晶のみの場合の配向変化、急冷結晶のみの場合の配向変化、両結晶相の混在する系での配向変化、急冷および単斜晶配向結晶の熱処理を含む配向変化、などを別々に検討を行ないこれらの結果を総合して実際の場合を考察する必要がある。

ここで著者は完全熱処理試料（単斜晶結晶、非結晶相）、急冷試料（急冷結晶、非結晶相）および半熱処理試料（単斜晶結晶、急冷結晶、非結晶相）のそれぞれの場合につき、各相の割合を種々に変え延伸および未延伸時の X 線回折図形に検討を加え、単斜晶結晶および急冷結晶の両結晶相の混在する系での両結晶相の配向の評価法を確立した。

2. 実 験

(1) 試料；アタクチックポリプロピレン重合原塊の飽和炭化水素溶媒による逐次抽出により得られた分子量はほぼ同一であるが、立体規則度のみ異なる試料²⁾ および isotactic powder を用いた。これら試料ポリマーの分子量、立体規則度および融点を Table 1. に示す。

(2) プレスヒータによるフィルムの作成：各試料の融点より 20°C 高い温度で熔融し、予熱 5 分間、100 kg/cm² 5 分間、200 kg/cm² 5 分間でプレスドライアイスメタノール中（-60°C）に投入し急冷した。厚さ 100~200 μ 。これらの密度および結晶化度を Table 1 に示す。なお結晶化度換算に際しての急冷結晶密度および非結晶密度はそれぞれ 0.910 g/cm³* および 0.855 g/cm³ とした。

(3) 急冷フィルムの熱処理：各急冷フィルムを温度 60°C（60°C 抽出物）、100°C（70°C 抽出物および 90°C 抽出物）および 120°C（isotactic powder）で 20 分間空気浴中で熱処理した（完全熱処理）。これらの密度および結晶化度を Table 1. に併せ示す。なお結晶化度換算に際しての単斜晶結晶密度は 0.935 g/cm³ とした。また単斜晶結晶、急冷結晶および非結晶相 3 相混在試料

Table 1. Physical Properties of Test Polymers and Specimens.

Specimen	$\bar{M}_v \times 10^{-4}$	Isotacticity	M_p (°C)	Density*		Crystallinity**	
				quenched	annealed	quenched	annealed
isotactic original	24.9	0.88	166	0.888	0.906	0.62	0.65
90°C extract	5.3	0.76	138	0.885	0.904	0.57	0.63
70°C extract	3.0	0.68	132	0.884	0.893	0.55	0.49
60°C extract	2.8	0.57	119	0.875	0.880	0.38	0.33

* measured by density gradient tube, methanol and water system, at 25°C

** calculated from the density at 25°C

として isotactic powder の急冷フィルムを 120°C で 10 秒間空気浴中で熱処理した (半熱処理)。密度は 0.896 g/cm³ である。

(4) X線回折測定用試料の作成：上記急冷および熱処理フィルムを温度 20°C、歪速度 4%/min で種々の倍率に冷延伸した。冷延伸後金属製枠に固定しX線回折測定用試料とした。なおX線回折によりいづれも一軸配向 (延伸軸のまわりに円筒対称配向) をしていることを確認した。

(5) X線回折による単斜晶結晶 3 主軸の配向評価：結晶 c 軸の配向は (110), (040) 面の回折を用い (1) 式⁵⁾ よりまた b 軸の配向は (040) 面の回折より求めた。なお a 軸に関しては b および c 軸に垂直な a' 軸を想定し a' 軸の配向で代表させた。

(6) X線回折による急冷結晶 c 軸の配向評価：(hk0) 面の回折を用い (2) 式⁶⁾ より求めた。

$$f_{\text{e(monoclinic)}} = \frac{2(f_{110}\cos\varphi_{040} - f_{040}\cos\varphi_{110})}{\cos 2\varphi_{110} - \cos 2\varphi_{040}} \quad (1)$$

$$f_{\text{e(quenched)}} = -2f_{\text{hko}} \quad (2)$$

$f_{\text{e(monoclinic)}}$, $f_{\text{e(quenched)}}$: 単斜および急冷結晶 c 軸の配向係数

f_{110} , f_{040} , f_{hko} : (110), (040), (hk0) 面の法線の配向係数

φ_{110} , φ_{040} : 単斜晶結晶の (110), (040) 面の法線と結晶 b 軸のなす角

(7) X線回折図形の取扱い：完全熱処理試料の回折図形には Bragg 角 $2\theta=7\sim 30^\circ$ の間に強度のつよい 5 個のピークと強度のよわい 4 個のピークが存在するが Bragg 角の高角側の強度のよわい 4 個のピークは無視し、さらに強度の強い (111) および (131), (041) のピークは 1 個のピークとみなした。そして全体として $2\theta=14.2, 17.0, 18.6$ および 21.8° の 4 個のピークのみとして取扱った。急冷試料の回折図形は Bragg 角 15.3 および 21.3° の 2 個のピークのみであるとした。

3. 結果および考察

(1) 未配向試料のX線回折図形における結晶および非結晶ピークの評価

(1-1) 完全熱処理試料のX線回折図形における非結晶ピークの評価

完全熱処理試料のX線回折図形における非結晶ピークの評価は Natta, Hermans⁷⁾ らにより報告されている。すなわち

a 非結晶ピークの回折強度の max. の位置は $2\theta=16.2^\circ$ にある。

b 回折強度曲線の $2\theta=7^\circ$ と 30° とを結ぶ直線をひきこの直線を base line とする。

c 非結晶ピークの高さは (110) と (040) ピークの間の最低高さにひとしい (Fig. 2 の点 A)

d 非結晶ピークの最高値と base line 間の距離を h

Fig. 2. Intensity distribution of x-ray diffraction along Bragg angle for annealed polypropylene (undrawn) obtained from isotactic original powder. Amorphous contribution evaluated by means of a modified Natta's method and crystalline contribution (right upper-side) are shown.

Fig. 3. Intensity distribution of x-ray diffraction along Bragg angle for annealed polypropylene (undrawn) obtained from 60°C extract. Amorphous and crystalline contributions (right upper-side) are shown.

Fig. 4. Intensity distribution of x-ray diffraction along Bragg angle for entirely amorphous polypropylene obtained from ether extract.

とする (Fig. 2)

e $2\theta=14.8^\circ$ で base line から h の 0.9 倍の位置を定める (Fig. 2 の点 B)

f $2\theta=12.5^\circ$ と 23° において回折強度曲線に接線をひき A, B を結ぶスムーズな曲線を描く。

しかし完全熱処理についての著者らの結果では上記

(f) 項の $2\theta=23^\circ$ で回折曲線に接線を引き非結晶ピークを評価することは不可能であり、分離された非結晶ピークの形および結晶ピークの Bragg 角方向に沿つての対称性などの点から考えれば $2\theta=24.5\sim 24.6^\circ$ がよいと考えられる。

完全熱処理試料につき Natta, Hermans の方法 (た

だし前記の理由により $2\theta=23^\circ$ を 24.6° に変更) にしたがい非結晶および結晶ピークの推定を行なった。例として isotactic powder および 60°C 抽出物についての結果を Fig. 2, Fig. 3 に示す。Fig. 4 にエーテル抽出物

(非結晶) の回折図形を比較のために示す。

これら非結晶相にもとづく回折図形で Natta, Hermans の方法により決定された $2\theta=16.3^\circ$ の max. 回折強度 (Fig. 2 の点 A) は Fig. 2, 3, 4 から明らかなよう

Fig. 5. Intensity distribution of x-ray diffraction along Bragg angle for quenched polypropylene (undrawn) obtained from isotactic original powder. Amorphous contribution evaluated by means of a proposed method and Hoshino's method and crystalline contribution (right upper-side) are shown.

Fig. 6. Intensity distribution of x-ray diffraction along Bragg angle for quenched polypropylene (undrawn) obtained from 60°C extract. Amorphous and crystalline contributions (right upper-side) are shown.

Table 2. K_0 Value in Equation (4) for Four Specimens Used, which are Evaluated from Observed Integrated Area of Amorphous and Crystalline Peaks and Density.

Specimen	K_0 (quenched)	K_0 (monoclinic)
isot. original	0.229	0.348
90°C ext.	0.235	0.343
70°C ext.	0.233	0.350
60°C ext.	0.237	0.340

に base line 上の $2\theta=11.0^\circ$ の点 (Fig. 2 の点C) と回折強度曲線上の $2\theta=12.5^\circ$ の点 (Fig. 2 の点D) を結んだ直線上にある。すなわち Natta, Hermans らの方

* いま C_0 および A_0 を 100% 結晶および 100% 非結晶物質の場合に得られる回折強度曲線下の面積とする。実測された結晶ピーク下の面積 $C_{obs.}$, 非結晶ピーク下の面積 $A_{obs.}$ および結晶化度 x の間には次式が成立する。

$$C_{obs.} = C_0 \cdot x, \quad A_{obs.} = A_0 \cdot (1-x)$$

実測される $C_{obs.}$ と $A_{obs.}$ の比は

$$\frac{C_{obs.}}{A_{obs.}} = \frac{C_0}{A_0} \frac{x}{(1-x)} = K_0 \cdot \frac{x}{(1-x)} \quad (4)$$

となり K_0 は結晶化度の相違によらず一定値となる。すなわち X 線回折により $C_{obs.}$, $A_{obs.}$ を求め密度より結晶化度 x を求めれば K_0 が算出できる。Table 2 はこのようにして求められた K_0 を示す。

法の (C) の項は「 $2\theta=16.3^\circ$ で base line に垂線を引きこの垂線と base line 上 $2\theta=11.0^\circ$ の点C (Fig. 2) と回折強度曲線上の $2\theta=12.5^\circ$ の点 (Fig. 2) を結ぶ直線の交点をもつて非結晶ピークの max 強度とする」と変えることができる。このようにして求められた非結晶ピークの max 強度は結晶化度のいかにかわらず常に Natta, Hermans らの方法よりの結果とよく一致し (110) と (040) ピーク間の最低強度を用いなくても非結晶ピーク max の強度の推定が可能である。そしてこの方法は急冷試料や半熱処理試料のように非結晶ピークの max 強度の推定が困難な回折図形の場合に適した方法と考えられる。なお Table 2. にこのようにして求められた結晶ピーク下および非結晶ピーク下の面積から求められる結晶化度と密度から求められる結晶化度の値の間の相関係数 K_0 (monoclinic)* の値を示す。

(1-2) 急冷試料の X 線回折図形における非結晶ピークの評価

結晶化度の異なる試料につき上記著者らの方法にしたがつて非結晶ピークの評価を行なった。Fig. 5. および Fig. 6. に isotactic powder および 60°C 抽出物についての結果を例示する。また Table 2. に結晶ピーク下および非結晶ピーク下の面積と密度から求めた K_0 (quenched) の値を示す。これらの値は各試料間によく一致しこの方法の妥当性を示していると考えられる。なお

Fig. 7. Intensity distribution of x-ray diffraction along Bragg angle for semi-annealed polypropylene (undrawn) obtained from isotactic original powder. Amorphous contribution and crystalline one between $2\theta=12.5^\circ$ and 20.0° (right upper-side) are shown. Separated crystalline contributions from monoclinic and quenched crystals are also shown at right upper-side.

Fig. 5. に Hoshino らの方法⁸⁾により評価した非結晶ピークを鎖線で示す。Hoshino らの方法によれば分離された結晶ピークの Bragg 角方向に沿つての対称性が低くまた K_0 の値も 0.244 と若干大となる。

(1-3) 完全熱処理および急冷試料の X 線回折図形における結晶ピークについて

完全熱処理および急冷試料の結晶ピークは回折強度曲線から非結晶ピークを差し引いた残りとして与えられ Fig. 2, 3, 5 および 6 の右上にそれぞれ示してある。このようにして分離された結晶ピークの Bragg 角方向の強度分布は一般に用いられている分布式 (例えば Lorenz, Gauss 分布式) とはあまり一致しない。急冷結晶について Lorenz 分布を仮定した場合の分布曲線を比較のため Fig. 5 右上に点線で示した。半幅の位置から上部の形はよく Lorenz 分布と一致するが下部の形はよりするどい。

(1-4) 半熱処理試料の X 線回折図形における非結晶ピークの評価

半熱処理試料の場合も非結晶ピークは急冷試料の場合と同様の方法で評価を行なえばよい。Fig. 7 に isotactic powder の急冷フィルムを 120°C, 10 秒間熱処理した場合の結果を示す。

(1-5) 半熱処理試料の X 線回折図形における結晶ピークについて

回折強度曲線より非結晶ピークを引いた残りとして与えられる結晶ピークには急冷結晶と単斜晶結晶が共存す

Table 3. Position of Peak Max. and Distribution Range along Bragg Angle of Crystalline Peaks

	Miller index	Position of peak max. (2θ)	Distribution range along Bragg angle (2θ)
Monoclinic crystal	110	14.2	12.5~16.0
	040	17.0	15.5~18.5
	130	18.6	17.2~20.0
	13 $\bar{1}$	21.8	19.0~24.6
Quenched crystal	hk0	15.3	12.5~18.5
	hkl	21.3	18.5~24.6

るため、Table 3 に示す 6 個のピークが重り合うことになる。これら 6 個のピークの 2θ 方向での広がりおよび結晶の配向評価に用いられる回折面は単斜晶結晶については (110), (040) 面, 急冷結晶については (hko) 面であることを考慮し各ピークの分離法について検討を加え次の結論を得た。

a. 回折図形上の $2\theta=20^\circ$ の点 M (Fig. 7) から非結晶ピーク上の $2\theta=18.5^\circ$ の点 N にスムーズな曲線をひく (Fig. 7)。これにより $2\theta=12.5^\circ\sim 20^\circ$ の間にある (110), (040), (130) および (hk0) の 4 個のピーク (延伸にさいし赤道線上に集まるグループと $2\theta=18.5^\circ\sim 20^\circ$ の間にある (hk1) および (13 $\bar{1}$) の 2 個のピーク (延伸にさいし第一層線上に集まるグループとが分離される。

b. $2\theta=12.5^\circ\sim 20.0^\circ$ の間の 4 個のピークの位置関係

Fig. 8. (a) Intensity distribution ranges of (110), (hk0), (040) and (130) peaks along Bragg angle. (b) Total intensity distribution of four peaks along Bragg angle.

を Fig. 8(a) に示す。Fig. 8(a) から明らかなように単斜晶結晶の (130) のピークの $2\theta=18.5\sim 20.0^\circ$ まで (Fig. 8 で斜線を引いてある部分) は他のピークの影響を全くうけてなく (130) ピークの寄与分は他のピークとは全く独立に取除くことができる (Fig. 8(b))。

c. $2\theta=12.5\sim 18.5^\circ$ の結晶による回折強度曲線は (110), (hk0) および (040) の3個のピークの和から成る (Fig. 8(b))。

d. (hk0) ピークについては強度の max は $2\theta=15.3^\circ$ にあり、半価幅の位置から上部の曲線は Lorenz 分布式に一致すること、および結晶による回折強度曲線の 2θ

$=15.8^\circ$ の強度はほとんど (hk0) ピークの強度にひとしいこと*に注目し (hk0) ピークの max 強度を推定する**。

e. 推定された (hk0) ピークの max. 強度および半価幅 (1.1° ***から Lorenz の分布式を用い上半部の曲線を描く。そして $2\theta=12.5$ および 18.3° を結び全 (hk0) ピークの推定ができる。

f. (c)項の結晶による回折強度曲線から推定された (hk0) ピークを除き (110) および (040) ピークが求められる。

g. 推定された (hk0) ピークが適切でない場合は求められた (110) および (040) のピークの対称性が低くなる。この場合には (hk0) ピークの max 強度を変え適切なものが求められるまで修正する****。

以上の方法により結晶ピークの分離を行なった例を Fig. 7 の右上に示す。

また半熱処理状態はX線的には急冷試料と完全熱処理試料とを貼り合わせた状態にひとしいため急冷試料、完全熱処理試料それぞれ単独の場合および両試料を貼り合わせた状態で透過X線回折の測定を行ない上記の方法により各ピークの分離を行なった。貼り合わせ状態で分離された結晶の各ピークは単独の場合と全くひとしく上記方法の妥当性を示していると考えられる。Fig. 9 は Fig.

* Fig. 2, 3 および Fig. 8(a) より単斜晶結晶ピークの強度は $2\theta=15.8^\circ$ 付近でごくわずかしかない。

** $2\theta=15.8^\circ$ の結晶による回折強度 ($I_{2\theta=15.8}$) から推定される (hk0) ピークの max 強度 $I_{2\theta=15.3}$ は Lorenz 分布式と (hk0) ピークの半価幅 1.1° から

$$I_{2\theta=15.3} = I_{2\theta=15.8} \times 1.2$$

で与えられる。

*** 実験的に求められた値で Fig. 5 および Fig. 12 から明らかなように延伸、未延伸にかかわらず一定である。

**** (d), (e) の方法で推定された (hk0) ピークの max 強度はほとんど真の値に近く 1~2 回程度の修正で適切なピーク分離が完了する。

Fig. 9. Intensity distribution of x-ray diffraction along Bragg angle for laminated film composing of annealed and quenched films obtained from isotactic original powder. Amorphous and crystalline contributions between $2\theta=12.5^\circ$ and 20.0° (right upper-side) are shown. Separated crystalline contributions from monoclinic and quenched crystal by means of a proposed method for the laminated film coincide exactly with those for the annealed and quenched films.

Fig. 10. Equatorial intensity distribution of x-ray diffraction for annealed polypropylene (cold drawn by 50%) obtained from isotactic original powder. Amorphous and crystalline contributions (right upper-side) are shown.

Fig. 11. Equatorial intensity distribution of x-ray diffraction for annealed polypropylene (cold drawn by 200%) obtained from isotactic original powder. Amorphous and crystalline contribution between $2\theta = 12.5^\circ$ and 20.0° (right upper-side) are shown. At right upper-side separated crystalline contribution are also shown.

Fig. 12. Equatorial intensity distribution of x-ray diffraction for quenched polypropylene (cold drawn by 200%) obtained from isotactic original powder. Amorphous and crystalline contributions (right upper-side) are shown.

Fig. 13. Equatorial intensity distribution of x-ray diffraction for quenched polypropylene (cold drawn by 400%) obtained from 60°C extract. Amorphous and crystalline contributions (right upper-side) are shown.

2の試料と Fig. 5 の試料を貼り合わせて得られた回折図形で分離された各結晶ピークを右上に示す。これら各ピークは Fig. 2(a) および Fig. 4(a) で単独に求められたものと全く一致している。

(2) 延伸試料のX線回折図形における結晶および非結晶ピークの評価

(2-1) 完全熱処理後延伸試料のX線回折における結晶および非結晶ピークの評価

完全熱処理後延伸試料の場合も未延伸時と同様の方法により結晶および非結晶ピークの評価を行なうことができる。Fig. 10 および Fig. 11 は赤道線上の回折強度曲線についての例である。Fig. 10 は isotactic powder 試料の 50% 冷延伸後、Fig. 11 は同じ試料の 200% 冷延伸後の状態である。Fig. 11 では高倍率に冷延伸されているために、単斜晶結晶が結晶転換をおこし擬六方晶結晶が生成していることを示している。

(2-2) 急冷延伸試料のX線回折図形における結晶および非結晶ピークの評価

急冷延伸試料の場合も未延伸時と同様の方法により結晶および非結晶ピークの評価を行なうことができる。Fig. 12 および Fig. 13 は赤道線上の回折強度曲線についての例である。Fig. 12 は isotactic powder 試料の 200% 冷延伸後、Fig. 13 は 60°C 抽出試料の 400% 冷延伸後の状態である。なお延伸により (hk0) 面の面間隔が大きくなっているが詳細は(4)においてのべる。

(2-3) 半熱処理後延伸試料のX線回折図形における結晶および非結晶ピークの評価

半熱処理後延伸試料の場合も未延伸時と同様の方法により結晶および非結晶ピークの評価を行なうことができる。なお結晶ピークの分離の際に急冷結晶の (hk0) 面の面間隔が延伸により大きくなっていることに注意しなければならない。

(3) 半熱処理試料の単斜晶結晶および急冷結晶の冷延伸による配向変化の評価

所定の倍率に冷延伸した各半熱処理試料 (isotactic powder 急冷試料を 120°C, 10 秒間熱処理) につき赤道線から子午線までの方位角方向 90° 間を 4~10° 毎*に半径方向 (Bragg 角 2θ 方向) の走査を行ない前記の方法により単斜晶結晶の (110), (040) 面、急冷結晶の (hk0) 面の回折強度を評価した。そしてこれらより各結

* 完全な方位角方向の強度分布が求められるように延伸倍率により適度に測定角度を変化させた。例えば Fig. 14 の(a)では 5° 毎, (b)では 10° 毎。

Fig. 14. Typical azimuthal intensity distribution from (110), (hk0) and (040) planes for semi-annealed isotactic polypropylene.

(a) cold drawn by 200%
(b) cold drawn by 50%

晶面の方位角方向の強度分布を求め通常の方法で配向係数を算出した。Fig. 14(a), (b) に方位角方向の強度分布の1例を、Fig. 15 に単斜結晶の a' , b および c 軸、急冷結晶 c 軸の冷延伸にともなう変化を示す。

延伸率約 50% までの低延伸領域では b 軸は延伸方向と垂直方向に配向しているのに反し a' 軸はむしろ延伸方向に僅か配向している。この a' 軸の挙動はポリエチレン球晶の変形時における b 軸の配向挙動と類似しており、球晶等高次組織の変形機構の影響が推察される。延伸率 100% 以上の高延伸領域ではこの高次組織は崩壊し a' および b 軸は c 軸のまわりに円筒対称であるような一致した配向挙動を示している。

(4) 結晶ピークの max 強度位置 (Bragg 角 2θ 方向での) の延伸による変化

結晶ピークの max 強度位置の延伸による変化は単斜晶結晶については顕著な変化は認められなかつたが、急冷試料については (hk0) 面について Table IV に示す

Fig. 15. Changes in a' -, b - and c -axes orientation factors of monoclinic crystal, $f_{a'}$, f_b and $f_{c'}$, and c -axis orientation factor of quenched crystal, $f_{c'}$, for semi-annealed isotactic polypropylene, evaluated from x-ray diffraction, with %-elongation of bulk polymer.

Table 4. Change in Position of $(hk0)$ Peak Max. along Bragg Angle of Quenched Specimens with %-Elongation of Bulk Polymer.

%-Elongation	60°C ext.	70°C ext.	90°C ext.	isotactic original
0	15.0	15.0	15.1	15.3
20	14.9	14.9	15.0	15.2
50	14.8	14.8	14.9	15.1
100	14.8	14.6	14.9	15.0
200	14.7	14.5	14.9	15.0
300	14.5	14.5	14.9	15.0
400	14.5	14.5	14.9	15.0

ように $0.3 \sim 0.5^\circ$ の変化が認められ、延伸倍率の高いほどかつ結晶の完全度の低いほど低角側にずれる。この変形が結晶の弾性変形によるのか塑性変形によるのかは、未だ正確な検討は行なっていないが $(hk0)$ 面がパラトロ

ープ面であることを考慮すると伸長応力による面間距離の拡大は考え難いことであり、塑性変形による可能性を暗示するがそれらの詳しい検討は後報にゆずりたい。さらに立体規則度の低いものほど変化の程度が大きいこと特に未延伸状態でもすでに $(hk0)$ 面の面間隔が 60°C ext. と isotactic powder を比較する場合 $1.5 \text{ \AA}$ も大きいことは立体規則度の減少に伴う isotactic sequence の長さが短かくなつたことに関係しているように考えられる。

5. 結 論

完全熱処理試料（単斜晶結晶，非結晶相），急冷試料（急冷結晶，非結晶相）および半熱処理料（単斜晶結晶，急冷結晶，非結晶相）について各相の割合を変化させ延伸および未延伸時の X 線回折図形に検討を加えたような結果を得た。

1. 未延伸完全熱処理試料についての Natta, Hermans らの非結晶ピークの評価法を修正し，あらゆる試料に適用できる非結晶ピークの推定法を確立した。
2. 単斜晶結晶および急冷結晶の混在する系での単斜晶および急冷結晶の各ピークの分離法を確立した。
3. 単斜晶結晶および急冷結晶の混在する系の延伸にともなう両結晶相の配向を評価した。 a' 軸の配向挙動はポリエチレン球晶の変形時の b 軸の配向挙動と類似しており球晶組織の変形の影響が推察される。
4. 急冷結晶ピークの max 強度位置 (Bragg 角 2θ 方向) の延伸による変化は結晶の塑性変形によるものと推察され，これは立体規則度と関係していると考えられる。

文 献

- 1) 高原弘和，岡崎和美；未発表
- 2) 高原弘和，河合弘迪；織学誌，21，565 (1965)
- 3) J. A. Gailey, R. H. Ralston; SPE Trans., Jan. 29 (1964)
- 4) N. Kishi, Z. Orito; *Reports on Progress in Polymer Physics in Japan*, 7, 73 (1963)
- 5) R. A. Sack; *J. Poly. Sci.*, 54, 543 (1961)
- 6) 高原弘和，河合弘迪；織学誌，22，255 (1966)
- 7) A. Weidinger, P. H. Hermans; *Makromol. Chemie.* 44~46, 24 (1961)
- 8) S. Hoshino, K. Sasaguri; ONR Tech. Report. No. 50 (1962)