(昭和43年9月24日受理)

アイソタクチックポリプロピレンの直交二軸延伸に
ともなう結晶および非晶相の配向挙動について*

京都大学工学部高分子化学教室 高原 弘和**・河合 弘迪
大日本セロハン株式会社 山口 豊***・福島 昭夫****

ORIENTATION BEHAVIOR OF CRYSTALLINE AND NONCRYSTALLINE
PHASES DURING ORTHOGONAL-BIAXIALLY STRETCHING*

By Hirokazu Takahara** and Hiromichi Kawai

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

By Yutaka Yamaguchi and Akio Fukushima

(Takatsuki Mill, Dai-Nippon Cellophane Mfg. Co., Ltd.,
Takatsuki City, Ōsaka, Japan)

Orientation behavior of crystalline and noncrystalline phases of an extruded isotactic polypropylene film during orthogonal-biaxially stretching was investigated by means of simultaneous measurements of x-ray diffraction and birefringence. The orthogonal-biaxially stretching was performed under the following three fashions; simultaneous, alternative, and strip biaxial.

In general, the orientation behavior of the crystalline phase can be classified into the following three types; α , β , and γ type. The α type orientation is characterized by a preferential orientation of crystal b -axis toward the film normal, around which the crystal a^* and c -axis orient randomly; i. e., preferential planar orientation of (040) crystal plane along the film surface. This behavior may be interpreted in terms of lamella orientation parallel to the film surface, accompanying the lamella twisting around its axis and the lamella necking along its axis so that the crystal c -axis orients parallel to the film surface due to the straining of tie-chains between the lamellae.

Since the oriented crystal having its b -axis perpendicular to the film surface is stable enough against possible crystal slippages along (010) and (110) planes, the only possible deformation may be (110) twinning due to increasing biaxial stress, and the two possible slip planes are inclined by equal angle, 54° with respect to the film normal. This produces the β type orientation.

When the biaxial stress is removed, the oriented noncrystalline chains generate restoring force. This force acts the β type oriented crystal so as to make further (110) twinning. Therefore, (110) plane rotates about 36° and orients almost parallel to the film plane. This produces the γ type orientation.

The relative proportion of the three type orientations after the highly biaxial stretches, varies with the stretching and releasing conditions. The appearance of the γ type orientation resembles to the (110) twinning of polyethylene crystal under rolling pointed out by Frank et al.

(Received September 24, 1968)

* 本報を「ポリプロピレンの延伸配向機構と力学的性質との関連に関する研究」第9報 Studies on the Relationship Between Orientation Mechanism and Mechanical Properties of Oriented Polypropylene Part 9 とする。

** 現在の所属：ブリヂストン(株) *** 日立化成(株) **** 京都大学工学部

* Presented before the 21st Annual Meeting of the Chemical Society, Japan, Kansai University, Ōsaka, April 2, 1968.

緒 言

近年特に高分子材料がフィルムとして用いられ、その目的に応じて一軸または二軸延伸されている。しかしフィルムの二軸延伸条件と結晶および非晶鎖セグメントの配向挙動の系統的かつ定量的研究の報告はほとんどみられない。著者らはこれまでアイソタクチックポリプロピレンについて一軸延伸（円筒対称配向）にともなう結晶および非晶鎖セグメントの配向挙動について検討を加えて来た。本報告では直交二軸延伸にともなう結晶および非晶鎖セグメントの配向挙動について報告する。

実 験

(1) 使用樹脂；住友化学製アイソタクチックポリプロピレン FS-101 を用いた。溶媒としてテトラリンを用い 135°C で測定した $[\eta]$ は 2.20 である。また Luongo の方法¹⁾により赤外線吸収スペクトルから求めた isotacticity は 0.92 である。

(2) 延伸用フィルムの作成；Cylinder barrel 径 40 mm の押出機を用い次の条件でフィルムを作成した。吐出量 8 kg/hr, cylinder temp. 240°C, die temp. 280°C, speed 1.4 m/min, air gap 5 cm および cooling temp 20°C である。得られたフィルムは厚さ約 320 μ , 密度 0.900 g/cm³ である。なお X 線回折の結果急冷結晶はほとんど含まれていない。

(8) 直交二軸延伸；10 cm $\times$ 10 cm のフィルムを用い温度 155°C のグリセリン浴中予熱 5 分間、延伸速度 16%/min. で次の 3 種の様式で延伸した。

イ 幅一定一軸延伸：元の押出フィルムの機械方向を延伸方向と一致させ通常の一軸延伸にともなう幅の収縮を積極的に防止したいわゆる純せん断をとまう一軸延伸である。

ロ 同時二軸延伸：直交軸方向の同時同条件の延伸である。なお同時二軸延伸では延伸物の機械方向の指定はできないが、延伸物の機械方向として元の押出フィルムの機械方向をとった。

ハ 逐次二軸延伸：元の押出フィルムの機械方向から先に延伸しこの方向を延伸物の機械方向とした。所定の倍率までまず機械方向に延伸し、次いで横方向に延伸する方法はフィルムの局部的ネッキングによる延伸率の不明確さおよび最初の延伸が高延伸率のものは次の横方向の延

伸でフィルムが破断し十分に延伸が行なえなかった。このため一回の延伸率は機械上で 30% とし回数を順次重ねて所定の倍率に達させた。

なおいずれの場合もフィルムは局部的ネッキングをおこし機械上の延伸率とフィルムの延伸率とは必ずしも一致しない。このため延伸率はあらかじめフィルムに描いた 1 $\times$ 1 cm の格子間の間隔の変化から決定した。延伸後フィルムは直ちに室温の水の中に入れ冷却した。延伸フィルムは中性洗剤で十分に洗浄し風乾した。

X 線回折による結晶三主軸の二軸配向の評価

Fig. 1(a) に示すように試料中に単位球を考え (hkl) 結晶面の逆格子ベクトル [hkl] の球面上での表面分布密度を $N(\Phi, \Psi)$ とする。 Φ および Ψ はそれぞれ規準軸に対する極角および方位角である。逆格子ベクトルの二軸配向性は規準軸に関する極角および方位角の二乗平均値として次式で定量化される^{2,3,4)}。

$$\langle \cos^2 \Phi \rangle = \frac{\int_0^\pi \left[\int_0^{2\pi} N(\Phi, \Psi) d\Psi \right] \cos^2 \Phi \sin \Phi d\Phi}{\int_0^\pi \left[\int_0^{2\pi} N(\Phi, \Psi) d\Psi \right] \sin \Phi d\Phi} \quad (1)$$

$$\langle \cos^2 \Psi \rangle = \frac{\int_0^{2\pi} \left[\int_0^\pi N(\Phi, \Psi) \sin \Phi d\Phi \right] \cos^2 \Psi d\Psi}{\int_0^{2\pi} \left[\int_0^\pi N(\Phi, \Psi) \sin \Phi d\Phi \right] d\Psi} \quad (2)$$

さらに (1) および (2) 式は (3) および (4) 式で定義される配向係数と次のように関係づけられる^{2,3)}。

$$f_\Phi = \frac{1}{2} (3 \langle \cos^2 \Phi \rangle - 1) \quad (3)$$

$$f_\Psi = 2 \langle \cos^2 \Psi \rangle - 1 = \langle \cos 2\Psi \rangle \quad (4)$$

Fig. 1(b) に示すように試料の機械方向、横方向およ

Fig. 1. Spherical coordinates specifying the polar and azimuthal angles, Φ and Ψ , of the reciprocal lattice vector of the (hkl) plane with respect to a reference axis.

び厚さ方向をそれぞれ Z , Y および X 軸にとれば通常の X 線回折により測定される分布密度は極角 Φ_X での $N(\Phi_X, \Psi_Z)$ であり次のようにあらわされる。

$$N(\Phi_X, \Psi_Z)_{\Phi_X} d\Phi_X = KI(\chi, \Omega)_{\chi} d\Omega \quad (5)$$

ここで K は比例常数であり $I(\chi, \Omega)_{\chi}$ は入射 X 線に対し X 軸を角 χ だけ傾け、試料を X 軸まわりに Ω 回転した場合の X 線回折強度の方位角分布である。本実験での試料を含め一般に工業的製品では $N(\Phi, \Psi)$ の空間分布が X , Y , YZ , ZX 面について鏡面対称、すなわち直交二軸対称性が考えられるのでたとえば Φ_X の函数としての $N(\Phi_X, \Psi_Z)_{\Phi_X}$ (Fig. 1(b) に点線で示す) の測定のためには χ は θ から $(\theta - \frac{\pi}{2})$ まで段階的に変化させ透過および反射法を組合わせ、また Ω は 0 から π まで連続的に変化させる。すなわち (1), (2) 式において Φ ; $0 \rightarrow \frac{\pi}{2}$, Ψ ; $0 \rightarrow \pi$ まで変化させて $N(\Phi_X, \Psi_Z)$ を $1/4$ 球面について測定した。 X 軸を規準軸とした場合の $N(\Phi_X, \Psi_Z)$ から (1) および (2) 式で与えられる逆格子ベクトルの二軸配向係数は常法によって計算される。さらに他の軸、すなわち Y および Z を規準軸とした場合の二軸配向係数は測定された $N(\Phi_X, \Psi_Z)$ の図式再プロットによって得られる $N(\Phi_Z, \Psi_Y)$ または $N(\Phi_Y, \Psi_X)$ から同様に計算される。

上記 $\langle \cos^2 \Phi \rangle$ および $\langle \cos^2 \Psi \rangle$ の組合わせのかわりに $\langle \cos^2 \Phi_X \rangle$, $\langle \cos^2 \Phi_Y \rangle$ および $\langle \cos^2 \Phi_Z \rangle$ が二軸配向性の平均的表現によく用いられる⁶⁾。 $\langle \cos^2 \Phi_X \rangle$, $\langle \cos^2 \Phi_Y \rangle$ および $\langle \cos^2 \Phi_Z \rangle$ は X , Y および Z 軸の相互直交から

$$\langle \cos^2 \Phi_X \rangle + \langle \cos^2 \Phi_Y \rangle + \langle \cos^2 \Phi_Z \rangle = 1 \quad (6)$$

の関係がある。本報告では結晶相の複屈折計算および Desper により報告されている正三角形座標による二軸配向状態の図式表示の便利さのため主として後者の表現を用いた。

アイソタクチックポリプロピレン単斜晶結晶 c 軸の配向は (110) および (040) 面の回折を用い⁴⁾, b 軸の配向は (040) 面の回折から直接に、また a' 軸の配向は三軸間の相互直交性から次式の関係を用い求めた。

$$\langle \cos^2 \Phi_{a',i} \rangle + \langle \cos^2 \Phi_{b,i} \rangle + \langle \cos^2 \Phi_{c,i} \rangle = 1 \quad (7)$$

X 線回折および複屈折の組合わせによる 非晶鎖セグメントの二軸配向の評価

結晶および非晶相の複屈折寄与に関する加成性を仮定すると全複屈折は次式であらわされる。

$$A_{\text{total},i} = X_c A_{c,i} + (1 - X_c) A_{a,i} \quad (8)$$

二軸配向試料の場合には次の三種の複屈折を定義する必要がある。

$$\left. \begin{aligned} A_{\text{total},X} &= n_Z - n_Y \\ A_{\text{total},Y} &= n_Z - n_X \\ A_{\text{total},Z} &= n_X - n_Y \end{aligned} \right\} \quad (9)$$

ここで n_X, n_Y および n_Z は試料の X, Y および Z 方向に沿った屈折率である。 A_X はフィルム面に垂直に光を入射させて測定される通常の複屈折である。 A_Y および A_Z は試料をそれぞれ Y および Z 軸まわりに傾斜させて測定された複屈折と A_X とから次式によって計算される⁸⁾。

$$A_Z = n_X - n_Y = [A_X - (n_Z - \delta)] / \sin^2 \omega \quad (10)$$

ここで $(n_Z - \delta)$ は試料を Z 軸のまわりに角度 ω だけ傾斜させて測定された複屈折である。なお A_Y についても同様にして求められる。

複屈折の結晶相寄与分 $A_{c,i}$ は結晶三主軸の二軸配向係数と三主軸に沿う屈折率を用い次式の関係から求められる^{3,7)}。

$$\left. \begin{aligned} A_{c,X} &= n_{c,Z} - n_{c,Y} \\ A_{c,Y} &= n_{c,Z} - n_{c,X} \\ A_{c,Z} &= n_{c,X} - n_{c,Y} \end{aligned} \right\} \quad (11)$$

$$n_{c,i} = n_{a'} \langle \cos^2 \Phi_{a',i} \rangle + n_b \langle \cos^2 \Phi_{b,i} \rangle + n_c \langle \cos^2 \Phi_{c,i} \rangle \quad (12)$$

$$i = X, Y, Z$$

ここで $n_{c,X}, n_{c,Y}$ および $n_{c,Z}$ は試料の X, Y および Z 軸に沿う結晶相の屈折率である。アイソタクチックポリプロピレン単斜晶結晶はすでに前報⁸⁾ で報告したように $n_{a'} = n_b$ であるため (11) および (12) 式は次のように簡単化される。

$$n_{c,i} = (n_c - n_a) \langle \cos^2 \Phi_{c,i} \rangle + n_{a'} = A_c^\circ \langle \cos^2 \Phi_{c,i} \rangle + n_{a'} \quad (13)$$

$$\left. \begin{aligned} A_{c,X} &= A_c^\circ (\langle \cos^2 \Phi_{c,Z} \rangle - \langle \cos^2 \Phi_{c,Y} \rangle) \\ A_{c,Y} &= A_c^\circ (\langle \cos^2 \Phi_{c,Z} \rangle - \langle \cos^2 \Phi_{c,X} \rangle) \\ A_{c,Z} &= A_c^\circ (\langle \cos^2 \Phi_{c,X} \rangle - \langle \cos^2 \Phi_{c,Y} \rangle) \end{aligned} \right\} \quad (14)$$

ここで A_c° は結晶相の固有複屈折である。なお A_c° は Samuels の値⁹⁾ 33.1×10^{-3} を用いた。

複屈折の非晶相寄与分 $A_{a,i}$ は全複屈折から結晶相寄与分を差し引いた残りとして次式で与えられる。

$$\left. \begin{aligned} A_{a,X} &= \frac{A_{\text{total},X} - X_c A_{c,X}}{(1 - X_c)} = n_{a,Z} - n_{a,Y} \\ A_{a,Y} &= \frac{A_{\text{total},Y} - X_c A_{c,Y}}{(1 - X_c)} = n_{a,Z} - n_{a,X} \\ A_{a,Z} &= \frac{A_{\text{total},Z} - X_c A_{c,Z}}{(1 - X_c)} = n_{a,X} - n_{a,Y} \end{aligned} \right\} \quad (15)$$

いま非晶鎖セグメントの光学的異方性を分子鎖軸まわりの回転楕円体と仮定すると試料の X, Y および Z 軸に沿った非晶相の屈折率は野村らにより次式で与えられている⁷⁾。

$$\left. \begin{aligned} n_{a,X} &= (n_{\parallel} - n_{\perp}) \langle \sin^2 \phi_Z \sin^2 \varphi_Y \rangle + n_{\perp} \\ n_{a,Y} &= (n_{\parallel} - n_{\perp}) \langle \sin^2 \phi_Z \cos^2 \varphi_Z \rangle + n_{\perp} \\ n_{a,Z} &= (n_{\parallel} - n_{\perp}) \langle \cos^2 \phi_Z \rangle + n_{\perp} \end{aligned} \right\} \quad (16)$$

ここで ϕ_Z と φ_Y は Fig. 1(a) の場合と同様試料の Z お

Fig. 2. Pole figures of simultaneous-orthogonally and strip-biaxially stretched films. Contours of constant $I(\phi, \psi)$ are projected onto equatorial plane of coordinate sphere. Machine and transverse directions are indicated.

Fig. 3. Pole figures of strip-biaxially stretched film at various stages of elongations.

およびY軸に関する極角と方位角である。ここでさらに試料の規準軸と分子鎖軸の間の幾何学的関係を考慮すれば

$$\left. \begin{aligned} \langle \cos^2 \phi_Z \sin^2 \varphi_Y \rangle &= \langle \cos^2 \phi_X \rangle \\ \langle \cos^2 \phi_Z \cos^2 \varphi_Y \rangle &= \langle \cos^2 \phi_Y \rangle \end{aligned} \right\} \quad (17)$$

となり(16)式は一般的な形として次のように書き替えられる。

$$n_{a,i} = (n_{\parallel} - n_{\perp}) \langle \cos^2 \phi_i \rangle + n_{\perp} \quad (18)$$

($i = X, Y, Z$)

(18)式を用いれば(15)式は(19)式ようになる。ここで Δ_a° は非晶相の固有複屈折で Samuels の値⁹⁾ 46.8×10^{-3} を用いた。

Fig. 4. Pole figures of commercial biaxially stretched isotactic polypropylene films.

Fig. 5. X-ray diffraction photographs of simultaneous-orthogonally and strip-biaxially stretched films and commercial one.

$$\left. \begin{aligned} \Delta_{a,x} &= \Delta_a^\circ (\langle \cos^2 \phi_Z \rangle - \langle \cos^2 \phi_Y \rangle) \\ \Delta_{a,y} &= \Delta_a^\circ (\langle \cos^2 \phi_Z \rangle - \langle \cos^2 \phi_X \rangle) \\ \Delta_{a,z} &= \Delta_a^\circ (\langle \cos^2 \phi_X \rangle - \langle \cos^2 \phi_Y \rangle) \end{aligned} \right\} \quad (19)$$

(19)式と $\langle \cos^2 \phi_X \rangle + \langle \cos^2 \phi_Y \rangle + \langle \cos^2 \phi_Z \rangle = 1$ の関係とから非晶鎖セグメントの二軸配向係数 $\langle \cos^2 \phi_X \rangle$, $\langle \cos^2 \phi_Y \rangle$ および $\langle \cos^2 \phi_Z \rangle$ は測定量から算出される。

結 果

Fig. 2 上段および下段に同時二軸および幅一定一軸延伸物につき試料面の法線方向を中心にとった [110], [040] および [130] の空間分布の極図形の 1 例を延伸率 100% の試料について示す。図中の等高線の数字は定

性的比例強度をあらわす。同時二軸延伸では [110], [040] および [130] はほぼ試料面の法線を中心として円筒対称状に配向が進行している。 b 軸すなわち [040] の配向分布は $\phi_x = 0^\circ$ 付近にまた [130] は $\phi_x = 40^\circ$ 付近に極大を有する比較的単調な分布であるが, [110] については極大点: $\phi_x = 0^\circ$ および 90° 付近の 2 カ所に分離存在する異常配向性を示している。一方幅一定一軸延伸物では延伸方向と直角方向にすなわち $\psi_z = 90^\circ$ 方向に偏って配向は進行しているが, [110], [040] および [130] の ϕ_x 方向の配向分布の特長は同時二軸延伸物の場合と同様である。

Fig. 3 の上段および下段に延伸率 50, 100 および 200 % の幅一定一軸延伸物について, [110] および [040] の配向分布の延伸率に対する変化の状態を示す。延伸率のひくい間は [110] は $\phi_x = 90^\circ$ 付近に, [040] は $\phi_x = 0^\circ$ 付近に極大を有する単調な分布を示しているが, 延伸率が大きくなるにつれて [110] は $\phi_x = 0^\circ$ にさらに極大が出現し始め延伸率 100% 程度では明確にこの新しい極大が認められ異常配向性を示す。

Fig. 4 は本実験の試料からさらに高度に延伸されている市販の二軸延伸ポリプロピレンフィルム A および B について試料面の法線方向を中心とした [110], [040] および [130] の空間分布の極図形である。フィルム A についてはさらに [130] も $\phi_x = 0^\circ$ 付近に極大を示している。フィルム B については上記延伸物と同様である。これら高延伸物については [110] および [130] の異常配向性がさらに明確に示されている。フィルム B について [110], [040] および [130] とともに ψ_z 方向の配向分布が X 軸まわりの円筒対称でなく機械方向にかたよっているが, これは横方向の延伸率が機械方向のそれよりも大きいためであろう。これら [110] および [130] の異常配向機構については後で詳細にのべる。

Fig. 5 に延伸率が 100% の同時二軸および幅一定一軸延伸物および市販フィルム B について試料面に X 線を垂直および平行に入射させて得られた X 線回折写真をそれぞれ上段および下段に示す。

Fig. 6 に全延伸試料および二種の市販の二軸延伸フィルム B, C について $\langle \cos^2 \phi_x \rangle$, $\langle \cos^2 \phi_y \rangle$ および $\langle \cos^2 \phi_z \rangle$

Fig. 6. Equilateral triangular coordinate representing the degrees of biaxial orientation of crystallites and non-crystalline chain segments in terms of $\langle \cos^2 \phi_{ij} \rangle$.

であらわされた結晶3主軸および非晶鎖セグメントの二軸配向挙動を正三角形座標⁵⁾を用い示してある。この正三角形座標は正三角形内の任意の1点からの垂線の和が常に一定であることを(6)式の関係とともに利用したものである。たとえばFig. 6(a)で点1すなわち頂点XはX軸に完全に平行な配向を、Y-Z辺上の点2はX軸に完全に垂直な配向を示す。(1/3, 1/3, 1/3)の点3はランダム配向を示す。また点4のような角Zの二等分線上の点は $\langle \cos^2 \phi_X \rangle$ と $\langle \cos^2 \phi_Y \rangle$ とがつねにひとしいこと、すなわちたとえば(17)式において後述するように ϕ と ψ の分布に非相関性が成立する場合 $\langle \cos^2 \psi_Y \rangle = \langle \sin^2 \psi_Y \rangle$ の成立に相当する。これは配向分布が少なくともZ軸のまわりに4回対称性さらにその極限としての円筒対称性の一軸配向を意味する。従って配向状態がたとえば三角形X3Y内にある場合はランダム配向よりはZ軸に垂直な配向状態を、さらに三角形35Y内にある場合はZ軸に垂直、Y軸に平行な配向状態を直裁に与える。なお図中の(○)印はいづれも各試料の未延伸状態に対応する。

同時および逐次二軸延伸においては結晶 a' および c 軸はX方向すなわち厚さ方向に垂直に、すなわちフィルム面に平行に配向し、しかもX軸に関し一軸対称配向性、すなわちフィルム面内ではよくバランスがとれていることがわかる。これに反し幅一定一軸延伸では a' および c 軸はフィルム面に平行になりながら c 軸は延伸方向に、 a' 軸は延伸方向と垂直な横方向に配向が進行する。結晶 b 軸は a' および c 軸とは逆にフィルムの厚さ方向に平行にすなわちフィルム面に垂直に配向する。同時および逐次二軸延伸では両延伸方向からのバランスがよくとれているが幅一定一軸延伸ではやや延伸方向に垂直になりながらかつフィルム面に垂直に配向する。また異常配向を示す高度延伸物では b 軸がフィルム面に垂直に配向した結晶、 $[130]$ がフィルム面にほぼ垂直に配向した結晶および $[110]$ がフィルム面に垂直に配向した結晶が共存するが、本報ではこれらを α 、 β および γ 型配向と呼称する。なお α 、 β および γ 型の混在する市販フィルムAについては α 、 β および γ 型の分離が困難であるため配向評価は行なわなかった。なおこれらの分離定量法については後述する。

次に非晶鎖セグメントの配向はいずれの延伸様式の場合も一軸延伸の場合と同様結晶のそれと比較すると、程度はひどく結晶 c 軸の配向に準じた配向性を示している。

延伸にともなう結晶化度の変化はほとんどない。すなわち未延伸フィルムの155°Cの延伸浴中5分間の予熱時間中に結晶化度は0.585から0.730と上昇した後は延

伸によってほとんど変化しない。

考 察

(1) 多重配向について

1.1 X線回折図形の解釈

Fig. 7(a)および(a')に新しい配向型を含む試料の代表例として市販の二軸延伸フィルムAおよびBのX線回折写真(X線はフィルム面に平行に入射)を示す。

いま問題にしている $[110]$ 、 $[040]$ および $[130]$ の内結晶の配向状態をもっとも直接的に示しているのは $[040]$ である。Fig. 7(a)および(a')とも $[040]$ は6コのアーキに別れており(フィルムAについてはやや不鮮明であるが)デバイシェラー環上でのこれらの角度から $[040]$ がフィルム面に垂直に配向した α 型、 $\{110\}$ 面がフィルム面を共有した γ 型の配向の存在は直ちに知られる。次に $[130]$ の子午線および赤道線上にあるアーキであるが(赤道線上のものは不鮮明である)これはX線回折強度曲線より子午線上のアーキは $\phi_X = \pm 10^\circ$ 付近にまた赤道線上のものは $\phi_X = 80^\circ$ および 100° 付近にある2コのピークの重り合ったものであると解釈するのが妥当であると考えられ、 (010) および $\{110\}$ 面がフィルム面の法線方向と等しい傾き角、すなわち 54° 、をなして配向している結晶すなわち β 型の存在が推察できる。しかし β 型の $[040]$ および $[110]$ のアーキは他の強度のつよいアーキと重り合い写真上では明確でない。

Fig. 7(b)および(b')にそれぞれの配向型に分離した後の回折図形、(c)および(c')に結晶の配向状態を模式的に示してある。ここで c 軸が紙面上側に出ている結晶について(hk0)面の法線方向を N_{hk0} 、紙面の下側に出ている結晶の場合は N'_{hk0} として示してある。なお(hk0)面の裏の面すなわち $(\bar{h}\bar{k}0)$ 面の場合は図が繁雑になるために $(\bar{h}\bar{k}0)$ 面の表示はしていない。

なおフィルムAは α 、 β および γ 型の三種の配向型が認められるのに反し、フィルムBは α および γ 型の二種類の配向型しか認められない。この理由については以下に推定する。

1.2 α 型の配向機構

Fig. 8に未延伸フィルムのHv光散乱図形を示す。方位角 45° に最大強度を示す4つ葉クローバ型の散乱図形から球晶構造の存在が示されている。

球晶構造を有するフィルムが二軸応力下におかれた場合Fig. 9(a)に示すように球晶ラメラはラメラ間のtie chainの緊張およびそのフィルム面への平行配向化にともなう(010)面で $[001]$ 方向の塑性すべりが優先しておこり、このすべり面は変形とともに連続的に結晶 a' 軸まわりに回転してフィルム面に平行に近ずき、結果と

Fig. 9. Suggested model for crystal slippage along (010) plane involving the crystal rotation around lamella axis.

Fig. 10. Illustration of (110) twinning of monoclinic unit cell and effect of twinning on the orientation of unit cell viewed in the projection.

向したものと考えられる。そしてまた延伸温度がポリプロピレン単斜晶結晶の disordering 温度約 $120^{\circ}\text{C}^{10)}$ より高いためさらに効果的すべりが進行したものと考えられる。

次にラメラがさらに延伸されることによって結晶がときほぐされ折りたたみ状結晶から繊維状結晶へと結晶転換がおこった場合には、Fig. 9(b) に示すように繊維状

結晶に転換した後も b 軸方向はラメラ状結晶の場合の b 軸方向がそのままうけつがれていると考えるのが妥当であろう。すなわちラメラ状結晶の場合 b 軸がフィルム面に垂直になれば繊維状に転換した後も b 軸は同様にフィルム面に垂直になると考えられる。これらの配向機構の球晶変形モデルによる定量的取扱いは次報において行なう。

1.3 β 型の配向機構

b 軸がフィルム面に垂直に配向した α 型の結晶は配向状態としては非常に安定であり、さらに二軸延伸をうけても結晶面の滑りによる変形はもはやうけず、 β 型は Fig. 10(a) に示すように $\{110\}$ 面を双晶面とする双晶を形成して変形したものである。図中の矢印は分子の移動を示す。 $\{110\}$ 面が双晶面になっていることは双晶はそれ自身双晶面に関して鏡映の関係にあり、分子が1つの面に関して対称な配置からごくわずかはずれている場合、この面をずりの面として生じやすいということを

* 金属結晶においてはすべり面はその結晶において原子密度のもっとも稠密な面か、あるいはそれに近い面であり、またそのすべり方向は例外なく原子間隔のもっとも小さい方向となっている。一般にすべり面およびすべり方向としては転位のエネルギーがその面上においてもっとも小さくかつ転位を動かすのに要する力がその方向でもっとも小さいものとされている。転位エネルギーは Burgers ベクトルの二乗に比例するからすべりベクトルが最小の原子間隔をもつ方向に一致する場合には一番低いエネルギーを有することになる。また転位を動かすに要するせん断力 p はすべり方向の原子間隔を b 、すべり面の原子面間隔を a とすれば

$$\sigma = \frac{2\mu}{1-\nu} \exp\left\{-\frac{a}{b} \frac{2\pi}{1-\nu}\right\}$$

であてえられる¹²⁾。ここで μ は剛性率、 ν はポアソン比である。

いまポリマー分子が強く延伸され分子鎖が延伸方向に優先配向をしているような場合、分子鎖に垂直な方向から力が加えられ分子鎖が分子鎖方向と垂直な方向に移動するような場合は金属結晶などによく似た塑性を示す。アイソタクチックポリプロピレンの二軸延伸にさいしても、折りたたみ状結晶がほぼ完全になくなるまで延伸されて出現した α 型の配向結晶は上記条件をほぼ満すと考えられるため、金属結晶の場合と同様に転位エネルギーおよびせん断力 σ の大小関係の推定を行なう。すなわち転位エネルギーは Burgers ベクトル、せん断力は a/b からこれらの大小関係の推定が可能である。第1表にこれらの関係を示す。なお(100)面での $\{010\}$ 方向および $\{130\}$ 面での $\{130\}$ 面に平行なすべりはすべり方向における分子間の間隔は等間隔でなく、すべり変形はおこりにくいと考えられるが、一応完全転位した状態を仮定して試算した。

すなわち(010)面での $\{100\}$ 方向のすべりと、 $\{110\}$ 面で $\{110\}$ 面に平行な方向のすべりは(100)面での $\{010\}$ 方向のすべりおよび $\{130\}$ 面での $\{130\}$ 面に平行なすべりより非常におこりやすく、またそのすべりやすさもほぼ等しいことが推察される。

$\{110\}$ 面がもっともよく満足することから推して、 $\{110\}$ 双晶の可能性が予測される。 $\{110\}$ 双晶は composition plane K_1 は $\{110\}$ 、conjugate plane K_2 は (010) 面であり $S=2 \cot 2\phi$ から計算されるせん断変形量は 0.65 である。そして (010) および $\{110\}$ 面はフィルム面の法線方向といずれも 54° の傾きをなしている。

次に生成した変形双晶がさらに二軸延伸をうけた場合について考える。単斜晶アイソタクチックポリプロピレン結晶では、可能なすべり面は (010) および $\{110\}$ 面であり、さらにこれら両面の推定される転位エネルギーおよび転位を動かすに要するせん断力の組合わせから予測されるすべりやすさの程度はほぼ同じであり*また田中ら¹¹⁾により一軸配向させたポリプロピレンシートのプレスから実験的に求められた (010) および $\{110\}$ 面のすべりやすさも同様の結果が得られている。このことから β 型の結晶では (010) および $\{110\}$ の両すべり面が力の方向に対し同じ傾き角をしているため、もはやこれ以上のすべりは起こり得ず Fig. 10(a) のような $\{110\}$ 変形双晶を形成して配向は止ってしまう。そしてこれ以上の延伸で変化するのはいずれも α および β 型の分率のみであろう。

以上のように一度生成した $\{110\}$ 変形双晶はもはやこれ以上配向を変えずフィルム面の法線方向と (010) および $\{110\}$ 面はいずれも 54° 傾いており実験事実とよく一致する。

1.4 γ 型の配向機構

γ 型の配向機構は Frank ら¹³⁾の延伸した高圧法ポリエチレンのロール時つよくロールすると (100) 面がロール面に平行になる配向から、(110) 面がロール面に平行になる配向の出現する機構と同様の機構によってよく説明される。

延伸にさいしては結晶部分は上記のように塑性的に変形しているが、ゴム状弾性を有する非晶部分は外力が取り除かれると弾性的にもとに復元しようとするため、結晶はあたかも外力と逆向の力をうける。そしてこの力は

Table 1. Comparison of dislocation energies and shear stresses of monoclinic isotactic polypropylene crystal in terms of lattice spacing, molecular distance in crystal and Burgers vector.

Mode of dislocation		Lattice spacing (a)	Molecular distance (b)	a/b	Burgers vector
plane	direction				
(100)	[010]	6.56	20.96	0.31	20.96
(010)	[100]	20.96	6.56	3.20	6.56
$\{110\}$	parallel to $\{110\}$	6.75	6.07	1.03	0.07
$\{130\}$	parallel to $\{130\}$	4.75	28.80	0.16	28.80

変形量が増加するとともに大きくなり、大きな変形をうけた後は外力が取り除かれると結晶は再び大きな逆向の力をうけることになる。しかし、上記のように延伸によって生成した α および β 型はすべり変形には安定であるため、再び双晶による変形しかおこり得ないことになる。すなわちこの場合もやはり $\{110\}$ 変形双晶が形成される。これらの関係をFig. 10 (b)に示す。この場合 β 型の $\{110\}$ および (010) 面のほうが α 型のそれよりも力の方向に対し 45° に近いため β 型の結晶が再び双晶を形成し $\{110\}$ 面がフィルム面に平行になると考えられる。従って γ 型の配向状態の出現は二軸延伸応力の取り去り方、換言すると加熱延伸物の冷却固定条件(緊張, 自由収縮)に強く依存すると考えられ、試料 A, B の相違はこれを反映したものと思われる。

1.5 α, β および γ 型の分離定量

二軸延伸フィルムについて実測されるX線回折強度分布 $N(\Phi, \Psi)$ は α, β および γ 型の配向結晶からの回折の重り合ったものであるため $N(\Phi, \Psi)$ は

$$N(\Phi, \Psi) = N_\alpha(\Phi, \Psi) + N_\beta(\Phi, \Psi) + N_\gamma(\Phi, \Psi) \quad (20)$$

に分離される。しかし三種類の配向型が重り合っていると回折強度分布曲線のたとえば $\Phi_x = 0 \sim 90^\circ$ までの間に $[110]$ は 0, 35, 40, 70 および 73° , $[040]$ は 0, 36 および 73° , $[130]$ は 10, 21, 46, 61 および 80° にそれぞれピークがあり、しかもこれらピークは非常に接近して各ピークへの分離が困難である。このために β 型のほとんど認められない本実験での6種の高延伸物および市販の2種のフィルムBおよびCについて β 型の存在を無視して α および γ 型の各成分を分離定量した。

Fig. 11 に分離の1例を示す。図中実線は全回折強度を点線は分離されたピークを示す。また第2表に各試料について $[110]$, $[040]$ および $[130]$ から求められた α および γ 型の分率を示す。これらは相互に比較的一致している。

次に各フィルム間での α, β, γ 型の量の相違はすでに1.4の項にのべたように延伸条件すなわち延伸倍率, 延伸温度, 延伸後の熱処理などによって影響されると考えられる。本実験では延伸後直ちに延伸機よりはずしているためほとんど延伸温度に近い温度下で非晶鎖の弾性的復元がおこり、さらに $\{110\}$ 面での分子の移動もおこり

Table 2. Fraction of α and γ type orientation in highly stretched specimens.

Method of Stretching	% Elongation	Type of orientation	Fraction			
			[110]	[040]	[130]	av.
Strip biaxial	100	α	0.912	0.903	—	0.908
		γ	0.088	0.097	—	0.092
	200	α	0.883	0.892	—	0.888
		γ	0.127	0.108	—	0.122
Orthogonal biaxial (simultaneous)	100	α	0.925	0.946	0.902	0.924
		γ	0.079	0.054	0.098	0.076
	250	α	0.863	0.877	0.872	0.871
		γ	0.137	0.123	0.127	0.129
Orthogonal biaxial (alternative)	100	α	0.940	0.902	—	0.921
		γ	0.060	0.088	—	0.079
	200	α	0.900	0.869	—	0.885
		γ	0.100	0.131	—	0.115
Commercial	B	α	0.839	0.862	0.835	0.845
		γ	0.161	0.138	0.165	0.155
	C	α	0.652	0.835	0.667	0.718
		γ	0.348	0.165	0.333	0.128

Fig. 11. Typical intensity distribution of X-ray diffraction along polar angle Φ_x demonstrating the separation of α and γ type orientations.

Table 3. Comparison of observed and calculated values of $\langle \cos^2 \Phi_Z \rangle$ of [110], [040] and [130], assuming noncorrelation between distribution function of Φ_Z and that of Ψ_Y .

%Elongation	[hkl]	Type of orientation	$\langle \cos^2 \Phi_Z \rangle$	
			Calc.	Obs.
20	110	α	0.364	0.351
	040	α	0.340	0.310
	130	α	0.344	0.334
45	110	α	0.385	0.386
	040	α	0.174	0.218
	130	α	0.273	0.314
70	110	α	0.348	0.381
	040	α	0.193	0.172
	130	α	0.279	0.294
100	110	α	0.412	0.398
		γ	0.198	0.232
	040	α	0.111	0.103
		γ	0.366	0.366
	130	α	0.294	0.273
		γ	0.302	0.288
250	110	α	0.399	0.415
		γ	0.205	0.202
	040	α	0.086	0.092
		γ	0.415	0.403
	130	α	0.320	0.280
		γ	0.300	0.286

やすく β 型がほとんど γ 型に転換したのであろう。また市販のフィルム A および B では β 型の含有量にかなりの差があるようであるがこれは製造条件の差によるものであろう。

(2) 極角 Φ の分布と方位角 Ψ の分布との関係

Fig. 1(b) の球面三角形 N_{ZX} において Φ_Z , Φ_X および Ψ_Z との間には

$$\cos^2 \Phi_Z = \cos^2 \Psi_Z (1 - \cos^2 \Phi_X) \quad (20)$$

の関係がある。いま Φ_X および Ψ_Z の配向分布の間に相関関係がないと仮定すれば(20)式は

$$\langle \cos^2 \Phi_Z \rangle = \langle \cos^2 \Psi_Z \rangle - \langle \cos^2 \Psi_Z \rangle \langle \cos^2 \Phi_X \rangle \quad (21)$$

となる。第 8 表には同時二軸延伸物について [110], [040] および [130] について試料の X 軸を規準軸とした分布 $N(\Phi_X, \Psi_Z)$ から(1)および(2)式により求められた $\langle \cos^2 \Phi_X \rangle$ および $\langle \cos^2 \Psi_Z \rangle$ を用い(21)式の関係を用いて求められた $\langle \cos^2 \Phi_Z \rangle_{\text{calc.}}$ と $N(\Phi_X, \Psi_Z)$ を試料の Z 軸を規準軸にした分布 $N(\Phi_Z, \Psi_Y)$ に再プロットして求められた $\langle \cos^2 \Phi_Z \rangle_{\text{obs.}}$ を示す。両 $\langle \cos^2 \Phi_Z \rangle$ はよく一致し Φ_X と Ψ_Z の配向分布の間に相関関係はないとした仮定は正しく分布函数 $N(\Phi_X, \Psi_Z)$ は

$$N(\Phi_X, \Psi_Z) = N'(\Phi_X) \cdot N''(\Psi_Z) \quad (22)$$

のように書き替えることを暗示する。なお再生繊維素フィルムの結晶配向分布に関しても同様の結果がえられている¹⁴⁾。

結 論

球晶を含むアイソタクチックポリプロピレンフィルムの直交二軸延伸を行ない次の結論を得た。

(1) 一般に直交二軸延伸によって結晶 b 軸はフィルム面にまた結晶 a' および c 軸はフィルム面に平行になるように配向する(α 型)。この配向は主として球晶内ラメラ間の tie chain の緊張, およびそのフィルム面への平行配向化にともなうラメラの (010) 面での [001] 方向への塑性すべりをもたぬ a' 軸まわりの回転, さらに回転ラメラの a' 軸方向への分子鎖のときほぐれをとまぬ折りたたみ結晶から繊維状結晶への転換によるものと解釈される。

(2) 延伸率が高くなると結晶 b 軸がフィルム面に垂直に配向した結晶は塑性すべりに対しては安定なため {110} 面を双晶面とする変形双晶を形成して変形する(β 型)。

(010) および {110} 面はフィルムの法線方向とそれぞれひとしい角, すなわち 54° をなして配向する。そしてそれ以上の変形に対しても塑性すべりによる変形は行なわず双晶化する結晶量が変化するのみであろう。

(8) 延伸後外力を除くとゴム状弾性を有する非晶部分はもとに復元しようとするため, 結晶は延伸外力とは逆方向の力をうけ β 型はさらに {110} 面を双晶面とする変形双晶を形成して変形し {110} 面がフィルム面に平行に配向した結晶配向になる (γ 型)。

(4) 非晶鎖セグメントは結晶 c 軸に準じた配向挙動を示すが, 結晶 c 軸ほど顕著な配向性は示さない。

(5) 結晶の配向角すなわち極角と方位角の配向分布の間には相関関係はない。

(付 記)

本研究にさいして延伸機の使用にご配慮をいただいた京都大学今村教授, 有用なご意見をたまわった京都大学木方教授および実験に協力いただいた山田哲三氏に謝意を表する。

なお本報告の内容は日本化学会第 21 年会 (昭和 43 年 4 月, 関西大学) において講演した。

文 献

- 1) J. P. Luongo; *J. Appl. Poly. Sci.*, 3, 302(1960)
- 2) R. S. Stein; *J. Poly. Sci.*, 31, 335 (1958)
- 3) R. S. Stein; *J. Poly. Sci.*, 327 (1958)
- 4) Z. W. Wilchinsky; *J. Appl. Phys.*, 31, 1969 (1960)
- 5) C. R. Desper and R. S. Stein; *J. Appl. Phys.*,

- 37, 3990 (1966)
- 6) R. S. Stein ; *J. Poly. Sci.*, 24, 383 (1959)
- 7) S. Nomura, H. Kawai, I. Kimura and M. Kagi-
yama ; *J. Poly. Sci.*, A-2, 5, 479 (1967)
- 8) 高原弘和, 河合弘迪, 山田哲三 ; 織学誌, 23, 571
(1967)
- 9) R. J. Samuels ; *J. Poly. Sci.*, Part A, 3, 1741
(1965)
- 10) 高原弘和, 河合弘迪, 山田哲三 ; 織学誌, 24, 219
(1968)
- 11) K. Tanaka, T. Seto and M. Minobe ; *Reports
on Progress in Polymer Physics in Japan*, 8,
105 (1965)
- 12) 日本金属学会編 ; 転移論の金属学への応用, 79
(1967), 丸善株式会社
- 13) F. C. Frank, A. Keller and A. O'Connor ; *Phil.
Mag.*, 3, 64 (1958)
- 14) H. Takahara, S. Nomura, H. Kuwai, Y. Yama-
guchi, K. Okazaki and A. Fukushima ; *J. Poly.
Sci.*, Part A-2, 6, 197 (1968)
-