Permeability of Gases and Vapors through High Polymer Films

VIII. Temperature Dependence of Permeation of Gases and Vapors through Polyethylene

By Yukio Ito

The temperature dependence of permeability coefficient and diffusion coefficient of gases and vapors through various polyethylenes and blends were measured. It was found that low density polyethylene has a little larger permeational and diffusional activation energies than those of high density polyethylene. This will be ascribed to the fact that the temperature dependence of the crystallinity of low density polyethylene is larger than that of high density polyethylene. The relation between the square of the diameter of gas molecule and the activation energy of diffusion, became a straight line passing through the origin. From the values of entropy of diffusion and temperature independent factor, it is considered that permeation and diffusion of gases in the amorphous region of polyethylene does not significantly differ from those of natural rubber and polybutadiene.

第 9 報 延 伸 配 向 皮 膜 の 透 過 性

(1960 年 7 月 1 日受理)

伊 藤 行 雄

要 旨 高分子の延伸、配向皮膜の気体、水蒸気の透過性を調べた結果、配向の仕方によって、その影響の異なることを見出した。(1) 一般的には配向度の増加に従って、透過係数 P は減少する。(2) ポリエチレンの単軸配向皮膜のように配向度が增大しても P には大きな影響を及ぼさない場合がある。(3) 延伸時に凝結晶の発生などが起る場合には、反対に P は増加することがある。

1. 結 言

高分子構造と気体、蒸気の透過性との関係は興味ある問題である。そのうち、結晶度、配向度の影響については、二、三の報告が見られる。P.W. Morgan¹⁾ は、配向、無配向サラン皮膜の水蒸気の透過係数 P には有意差はないと報じている。一方 S.W. Lasoski²⁾ らは、ポリエチレンテレフタレートの一軸配向皮膜 (uniaxially oriented film) と二軸配向皮膜 (biaxially oriented film) の P_{H_2O} の測定結果から、延伸によって結晶度とともに配向度の増大によって P の減小を報じている。また他方高分子皮膜の配向についてもいろいろの報告がなされている。よって配向の違いによって、 P に対する影響も当然異なることが考えられる。本報では主として、結晶性高分子の延伸、配向の気体、水蒸気の透過性に及ぼす影響について報告する。

2. 測定方法

2.1 透過係数 P 、拡散係数 D 、溶解度係数 S の測定方法

第 1 報、第 2 報³⁾ の方法によった。低圧部の容積 (V) は 19.0 cc で行なった。その結果、透過の遅れ時間 θ に及ぼす V の影響は、測定気体が炭酸ガスの場合にはわずかなのである⁴⁾ ので、 D 、 S の計算には次式によった。

$$D = \frac{l^2}{6\theta} \quad (1)$$

$$S = \frac{P}{D} \quad (2)$$

D 、 S の値については V の影響のほか皮膜の厚さ l などの影響があるから、絶対値としては吸着法などによって確かめる必要がある。しかし相対的な比較値として用いる限りはさしつかえないと考えられる (ポリエチレンの D 、 S については吸着実験から得られた値とほぼ一致している^{4), 5)})。

2.2 密度の測定

浮沈法、密度勾配管法で 20°C において測定した。

2.3 複屈折度の測定

ベレクのコМПЕНСАТОРにより、白色光を用いて測定した。厚さは 1/100 mm 目盛のマイクロメーターによった。

2.4 配向度 (O) の測定

その高分子特定のX線干渉に着目し、そのデバイ環上の強度を $\phi = -90^\circ \sim 90^\circ$ の間で測定して、半価幅 β° から次式によって計算した。

$$O = \frac{180^\circ - \beta^\circ}{180^\circ} \quad (3)$$

3. 試料の調製

3.1 ポリエチレン

ポリエチレンは溶融延伸、冷延伸などによって、異なる配向を示すことが知られている。よって、皮膜の調整方法を変えて次のような試料をつくった。使用樹脂は yukalon 1302 であり、皮膜の厚さ l は 0.05~0.5 mm 以内にした。

3.1.1 a 軸配向皮膜 (a)

結晶の a 軸が、ポリエチレンの製膜流れの方向に平行であり、無定形部分の配向はほとんどわずかであると考えられている皮膜である。インフレーション法によって、温度、巻取速度、Blow up ratio (BR)、冷却速度などの条件を変えることによって結晶部分の配向度の異なる皮膜を調製した⁶⁾。このものの密度は 0.9205~0.9190 の範囲におさまリ、この程度の密度の違いによる透過性に及ぼす影響はわずかであると考えられる⁸⁾。もちろんこのような配向皮膜について、row 配向⁷⁾、中間配向⁸⁾、2 軸配向⁹⁾、特殊な配向¹⁰⁾などの報告もあるが、ここではその良否は別にして一応 a 軸配向皮膜とした。

3.1.2 面配向皮膜 (m)

結晶性干渉点はみられないが、X線の反射、透過による (200) と (110) の強度比が異なる皮膜であって、面配向¹¹⁾と呼ばれるものである。インフレーション、Tダイ法の特長な条件下において作製できる。

3.1.3 無配向皮膜 (n)

加圧溶融法で作製した。

3.1.4 c 軸配向皮膜 (c)

結晶の c 軸が延伸方向と平行であり、この配向度の大きいものは無定形部分も延伸方向に平行である。無配向皮膜を 20°C、5 cm/min の速度で延伸することによって調製した。a 軸配向皮膜を流れの方向 (MD)、流れと直角の方向 (CD) のいずれにでも 4 倍以上延伸すれば、この種の配向皮膜は得られる。20°C のような温度で延伸を行なった皮膜の密度は原皮膜の密度とほとんど変わらない。

3.2 ポリプロピレン

3.2.1 無配向皮膜 (n)

加圧溶融法により、かなり急冷して調製した。

3.2.2 インフレーション配向皮膜 (i)

250°C、BR=2.5、巻取速度 250 cm/min で製膜した。このもののX線写真からは延伸配向皮膜と大きな差は認められないから、ポリエチレンの a 軸配向のような特殊な配向をしているとは考えられない。しかし後述のような結果から、X線図を詳細に検討すれば、特定面の配向については延伸配向皮膜と異なるかもしれない。

3.2.3 延伸配向皮膜 (a)

無配向皮膜を延伸倍率を変えて、40°C、10 時間、張力を与えたまま、その温度に保って調製した。

3.2.4 延伸配向皮膜 (b)

インフレーション配向皮膜を流れの方向に 20°C、50 cm/min で延伸倍率を変えて調製した。この場合はネッキングを起さないで、延伸方向に 45° に交錯するしま目模様を有する不均一皮膜ができる。さらに延伸すると、ネッキングに似た現象が見られて延伸倍率が増加する。

3.2.5 2 軸配向皮膜

モンテカティニー社でつくられたものである。3.2.2~3.2.5 の皮膜のX線写真 (撮影条件、フィルム間距離 30 mm、32 kV、10 mA の Ni フィルターした Cu-K α 線によって 30 分間露出) は配向度は異なるが同様なX線図を示した (写真 1, 2, 3)。

Photo 1 Unoriented polypropylene film (n)

Photo 2 Tubular polypropylene film (i)

Photo 3 Stretched polypropylene film (a)

Table 1 Polyethylene

	Un-oriented films (m)	a-axis oriented film (a-I)	Planer oriented film (m)	c-axis oriented film (c-I)
Density (g/m ³)	0.9205	0.9193	0.9190	0.9212
Degree of orientation(%) ⁺¹	0	87.0	0	87.5
I_{200}/I_{110}	0.25	⁺² 2.0	0.40	⁺³ 0.5
Degree of elongation	0	⁺⁴ 4.2	≡0	6.0
Birefringence 10 ³	0	4.7	0	34.5
$P_{CO_2} \times 10^{10}$ (cc·cm/cm ² ·sec·cmHg, 25°C)	12.1	10.8	12.6	5.9
$DCO_2 \times 10^7$ (cm ² /sec, 25°C)	3.8	3.4	4.0	2.1
$SCO_2 \times 10^3$ (cc/cm ³ ·cmHg, 25°C)	3.2	3.2	3.1	2.9
$P_{N_2} \times 10^{10}$ (cc·cm/cm ² ·sec·cmHg, 25°C)	1.0	0.9	1.1	0.5
$P_{He} \times 10^{10}$ (cc·cm/cm ² ·sec·cmHg, 25°C)	6.1	5.2	6.4	4.8
$PH_2O \times 10^{12}$ (g·cm/cm ² ·sec·cmHg, 40°C)	11.5	10.8	11.7	6.9
P_{He}/P_{CO_2}	0.50	0.48	0.51	0.81

⁺¹ The orientation was determined from the azimuthal scan of (110)

⁺² at the meridian

⁺³ at the equator

⁺⁴ Percentage change in length shrinkage after heat
 l_0/l_1 , l_0 : initial length
 l_1 : length of the film after completion of test

3.3 ポリエチレンテレフタレート

3.3.1 無配向皮膜

加圧溶融法で調製した。かなり急冷したが、密度、X線写真の結果から完全に無定形とは考えられないが、無配向であることを確かめた。

3.3.2 配向皮膜

市販の Mylar 皮膜をそのまま使用した。

3.4 ポリ塩化ビニリデン-ビニル共重合物(Vd 85, Vc 15, 以下 PVdc とする)

呉羽化成(株)から、インフレーション法による製膜の際に延伸度を変えた皮膜を作成していただいたものを用いた。このものは、皮膜中に可塑剤、安定剤を含むので、1週間二硫化炭素中に浸漬しておいて可塑剤などを抽出した後、残留する二硫化炭素を除くために1週間風乾し、さらに60°Cで24時間真空乾燥を行ない、その後1カ月風乾した。このものは赤外線分光計によって残存可塑剤、溶剤のないことを確かめた。この皮膜の配向度は製膜時の配向度とわずかに異なるが、X線写真から判断し

て、分子の繊維軸は流れの方向に直角であることには変わりはない¹²⁾。

3.5 ポリ塩化ビニル

3.5.1 未延伸皮膜

テトラヒドロフラン溶液で製膜し、1年間風乾したものをを用いた。

3.5.2 熱延伸皮膜

3.5.1 で作成した皮膜を120°Cで5%延伸、徐冷したものである。このもののX線写真からは結晶部分の配向は考えられない。

4. 結果および考察

4.1 ポリエチレン

4.1.1 配向の違いによるPに及ぼす影響

ポリエチレンの配向の透過性に及ぼす影響を Table 1 にかかげた。Fig. 1 に a, c 軸配向皮膜の配向度と P の関係を、Fig. 2 に c 軸配向皮膜の配向度と DCO_2 , SCO_2 の関係を、Fig. 3 に a 軸配向皮膜を冷延伸した場合の延

Fig. 1 Permeability coefficient of oriented polyethylene films as a function of the degree of orientation, 25°C

Fig. 2 Diffusion coefficient and solubility coefficient of c-axis oriented polyethylene films as a function of the degree of orientation, CO₂, 25°C

Fig. 3 Relations between P_{N_2} (at 25°C) of polyethylene and the degree of elongation

Fig. 4 Relations between birefringence polyethylene and the degree of elongation

伸倍率と P の関係を示した。図中のMDは流れの方向に平行に延伸した場合であり、CDは流れの方向に直角に延伸した場合である。高密度ポリエチレン (Marlex 6000) の場合にも Fig. 3と同様な関係が得られた。Fig. 4に複屈折度と延伸倍率との関係を示した。無配向皮膜、a軸配向皮膜；a軸配向皮膜(CDに)を延伸した場合にはネッキング現象を起して、延伸倍率3以下の皮膜の調製は困難であった。図中の l は延伸前の皮膜の厚さを示し、 n は無配向皮膜を延伸した場合を示す。以上の結果から考察を行なってみると、皮膜の調製方法に差があり、密度もわずかな異なるから厳密の意味での比較は困難であるが、これらの結果からa軸配向、面配向の配向度が増加しても、 P には大きな影響を与えないことがわかる。しかるにc軸配向の場合には明らかに P は減少し、 P_{He}/P_{CO_2} は増大する。この点では密度の増加の影響と等しい¹³⁾。

しかし密度の測定結果からは結晶度は増加しているとは考えられない。 P_{CO_2} の減少は D_{CO_2} の減少に基因し、 S_{CO_2} は D_{CO_2} の減少ほど減少しない。この点が同じ P の減少効果を与える密度の増加とやや異なる。よってa軸配向皮膜とc軸配向皮膜の構造は根本的に異なることが考えられる。さらに無定形部分の配向についてみると、Fig. 5に示すようにc軸配向皮膜の方がより多く

Fig. 5 Azimuthal-scan of ($2\theta=18.5^\circ$) peak of polyethylene films

非結晶部分も配向していることが考えられる。Fig. 5は $l=0.05$ mmのa、c軸配向皮膜を用いて、それぞれの非結晶干渉山($2\theta \approx 18.5^\circ$)に沿って強度を測定して得られたものである。この非結晶干渉はもちろん(110)結晶干渉の影響を受けることが考えられるが、(110)の半価幅から得られた配向度がほぼ等しいにもかかわらず、非結晶干渉強度の極大値(a軸配向では赤道線から 30° 付近、c軸配向では赤道)はc軸配向の方が、はるかに大きい。よってc軸配向皮膜の非結晶部分もかなり配向していると考えられる。よって非結晶の配向部分、あるいは結晶化までしないが結晶に近い部分では、炭酸ガスのような直径の大きい気体分子は透過、拡散ができないが、ヘリウムのような理想気体に近い、直径の小さい分子は、比較的透過、拡散が起りうることも考えられる。一般に結晶性高分子では次式がなりたつと考えられるから¹³⁾

$$P = P_a \cdot \alpha \cdot \varphi \quad (4)$$

$$D = D_a \cdot \varphi \quad (5)$$

$$S = S_a \cdot \alpha \quad (6)$$

この場合の α は、密度、X線の測定結果から得られる結晶度 X を差し引いた数($1-X$)よりも小さい値を考えた方がよく、また気体の種類によっても、 α 、 φ の値は多少異なる値を考えた方がよい。また延伸によって結晶部分の配向度が増加し、結晶粒も大きくなる結果、拡散の迂回現象が大きくなり、 φ が減少する。このことは、c軸配向皮膜の P の減少が D に大きく依存することを説明できる。また延伸によって密度が増加しないから、ただ

ちに結晶度が増加しないとも考えられない。すなわち結晶度の増加の結果、密度は増加するが、microvoid¹⁴⁾の発生は密度を小さくさせる結果、相殺効果によって密度の増加として現われて来ないかもしれない。事実c軸配向皮膜の結晶度を桜田、温品¹⁵⁾氏の方法で測定すると、極端の場合には10%近い結晶度の増加が計算される。しかしこの程度の結晶度の増加では、Table 1, Fig. 1の結果は説明できないから配向による前述の原因と考えたい。

4.1.2 温度依存性

各配向皮膜の PCO_2 の温度

Fig. 6 PCO_2 of polyethylene films as a function of reciprocal absolute temperature

依存性を Fig. 6 に示した。 P の $1/T$ についての勾配から得られる透過の活性化エネルギー E は a 軸配向皮膜は無配向皮膜に比してわずかに大きい程度であるが、c 軸配向皮膜の E はかなり大きい。これは温度の上昇によって配向度が減少する結果、 P は大きくなったために見かけ上 E が大きくなったものと思われる。

4.2 ポリプロピレン

4.2.1 配向、延伸の違いの P に及ぼす影響

ポリプロピレンの配向、延伸の透過性に及ぼす影響を Table 2 に示した。Fig. 7 に延伸倍率と PCO_2 の関係を、Fig. 8 に延伸倍率と複屈折度の関係を示した。無配向皮膜を延伸することによって、密度はわずかに増大するにかかわらず、 P は急激に小さくなり、 P_{He}/PCO_2 は増加する。この原因はポリエチレンの c 軸配向皮膜と同様に考えて、配向度の増加による (4) 式の φ , α の減少に基

Table 2 Polypropylene

	Un-oriented film (n)	Tubular film (i)	Stretched film (a)	Stretched film (b)	Biaxial oriented film
Density (g/cm ³)	0.9010	0.9075	0.9083	0.9070	0.9123
Degree of orientation (%)	0	57	83	65	85
Birefringence (10 ³)	0	5.64	19.5	18	13.8
$PCO_2 \times 10^{11}$ (cc·cm/cm ² ·sec·cmHg, 20°C)	35.6	31.7	20.7	59	17.1
$DCO_2 \times 10^8$ (cm ² /sec, 20°C)	6.2	6.0	4.3	—	—
$SCO_2 \times 10^3$ (cc/cm ³ ·cmHg, 20°C)	5.7	5.3	4.8	—	—
$PN_2 \times 10^{11}$ (cc·cm/cm ² ·sec·cmHg, 20°C)	3.4	2.9	—	—	1.4
$P_{He} \times 10^{11}$ (cc·cm/cm ² ·sec·cmHg, 20°C)	90	80.7	62.1	151	49.5
$P_{H_2O} \times 10^{12}$ (g·cm/cm ² ·sec·cmHg, 40°C)	10.1	9.0	7.0	12.5	5.8
P_{He}/PCO_2	2.54	2.55	3.00	2.58	2.90

The orientation was determined from the azimuthal scan of (110)

Fig. 7 Relation between PCO_2 (at 20°C) of polypropylene and the degree of elongation

Fig. 8 Relations between birefringence of polypropylene and the degree of elongation

因するものと考えられる。インフレーション配向皮膜は無配向皮膜に比して、 P はわずかに減少する。これは密度の増加に見られる結晶度の増加による結果と、ポリプロピレンのインフレーション配向皮膜はポリエチレンのインフレーション α 軸配向のような特殊な構造を示さず、冷延伸皮膜とほぼ等しい配向を起すためと考えられる。後述のPVC, PVdcと同様にポリプロピレンの熱延伸皮膜は冷延伸皮膜ほど P には影響を及ぼさないで、わずかに P を減少せしめるものと考えられる。インフレーション配向皮膜を冷延伸すると P はかえって増大する。X線写真からはインフレーション配向皮膜と延伸皮膜の間には本質的な差は見られないが、ポリプロピレンの場合には延伸による凝結晶の発生、配向方法によって結晶面(010)の配向に差があることも報告されているから¹⁶⁾、このような点も考慮に入れなければならない。また Marlex ポリエチレンの延伸によって、しま目模様の出現と同時に、凝結晶の生長、microvoid

Fig. 9 P_{H_2O} of polypropylene films as a function of reciprocal absolute temperature

Table 3 Polyethyleneterephthalate

	Unoriented film	Oriented film
Density (g/cm³)	1.340	1.372
Birefringence (Δ) $\times 10^3$	0	18.1
$PCO_2 \times 10^{11}$ (cc·cm/cm²·sec·cmHg, 24°C)	2.7	1.4
$DCO_2 \times 10^9$ (cm²/sec, 24°C)	1.1	0.84
$P/DCO_2 \times 10^2$ (cc/cm³·cmHg, 24°C)	2.4	1.7
$P_{He} \times 10^{11}$ (cc·cm/cm²·sec·cmHg, 24°C)	—	10.5
$P_{H_2O} \times 10^{12}$ (g·cm/cm²·sec·cmHg, 40°C)	32	21

Table 4 Vinylidene chloride and vinyl chloride copolymer films and polyvinyl chloride films

	PVdc-PVC			PVC	
	Un-oriented	Oriented	Oriented	Un-stretched	Stretched
Density (g/cm³)	1.702	1.704	1.705	1.397	1.402
Degree of orientation (%) ⁺⁶	15	30	40	—	—
Birefringence (10^3)	0.7	1.0	2.0	—	—
$PCO_2 \times 10^{11}$ (cc·cm/cm²·sec·cmHg ⁺⁷)	0.63	0.60	0.57	3.5	2.7
$DCO_2 \times 10^9$ (cm²/sec ⁺⁷)	0.61	0.61	0.60	2.1	1.4
$P/DCO_2 \times 10^2$ (cc/cm³·cmHg ⁺⁷)	1.0	1.0	1.0	1.7	1.9
$P_{N_2} \times 10^{11}$ (cc·cm/cm²·sec·cmHg ⁺⁷)	—	—	—	0.1 ₄	0.1 ₀
$P_{He} \times 10^{11}$ (cc·cm/cm²·sec·cmHg ⁺⁷)	3.2	3.1	2.9	24.0	20.3
$P_{H_2O} \times 10^{12}$ (g·cm/cm²·sec·cmHg, 40°C)	3.4	3.3	2.6	25.3	19.2
P_{He}/PCO_2	5.1	5.1	5.1	6.7	7.5

⁺⁶ The orientation was determined from the azimuthal scan of (212)

⁺⁷ PVdc-PVC 34°C, PVC 20°C

が発生するという報告¹⁴⁾もあるから、延伸皮膜bでは延伸による microvoid の発生によって P が大きくなったものと考えられる。延伸倍率と複屈折度の測定結果から、延伸皮膜aと延伸皮膜bは異なるという点も想像できる。これらの皮膜の P の温度依存性から考えて、microvoid はかなり小さく、少なくとも通孔 (channel) とは考えられない。しかし、ポリエチレンの α 軸配向皮膜をMDに延伸した場合、その条件によっては P が増加する場合もあるから、ポリプロピレン延伸皮膜bについては、結晶の回転などによるひずみの発生、microvoid の発生による P の増加と考えるのが妥当である。

4.2.2 温度依存性

ポリプロピレン皮膜の P_{H_2O} と絶対温度の逆数の関係を Fig. 9 に示した。いずれの場合も配向皮膜の方が温度依存性がわずかに大きい。これはポリエチレンの c 軸配向皮膜と同様に、温度上昇につれて結晶、非結晶部分の配向度が低下して、その結果 P が大きくなったためと考えられる。

4.3 ポリエチレンテレフタレート

無配向皮膜と配向皮膜の透過性を Table 3 に示した。この表の結果は、Lasoski²⁾の P_{H_2O} の結果とほぼ一致している。すなわちこの場合には配向度の増加は密度の増加を伴って P は減少する。しかしてポリエチレン、ポリプロピレンの冷延伸皮膜のように比較的密度の増加を伴わないで、配向度の増加する場合と異なり、 P の減少の原因は D とともに S もかなりきいていることがわかる。

4.4 PVdc

この配向の違いは製膜時における延伸の違いであり、

このような配向度の差は P にはわずかしき影響を及ぼさない。この共重合物の結晶部分はポリ塩化ビニリデンのみからなると考えると¹²⁾ 製膜時における配向の程度では P に大きな差を及ぼすほどの結晶部分、非結晶部分の配向は行なわれないものと考えられる。P.W. Morgan¹⁾らの実験もこの種の配向の違いと考えられ、PVdc も冷延伸による高配向皮膜の調製ができれば、そのものの P は非常に小さくなることが想像される。

4.4 PVC

前述のように熱延伸皮膜の結晶部分の配向は認められないが、密度はわずかに増大しているから、 P の減少は密度効果がきいているように思われる。PVC のような非晶質高分子においても P_{He}/P_{CO_2} の値は P の減少とともに大きくなるから、前述のごとく各気体の種類によって(4)式の α, φ の異なることがいえる。

5. 結 語

高分子皮膜の延伸、配向の透過性に及ぼす影響を調べて次の結果を得た。1) 密度の増加を伴う配向度の増加は、 P, D, S を減少させる。2) 密度の増加を伴わない配向度の増加は、 P を減少させるがその原因は φ が小さくなるためと考えられる。3) 高温度における延伸、配向の増加は P をわずかに減少させるだけである。4) 延伸皮膜のうちで、microvoid の発生などの原因によって P が増加する場合もある。5) 非結晶領域でも結晶に近い部分では、気体の透過、拡散は行なわれない。

付 記： 本報告の大部分はポリエチレン研究討論会(1959.11.東京)において発表した。X線の測定、有益なご教示をいただいた名工研、稲垣正浩氏に感謝する。また東京工大教授井上幸彦博士には有益なご教示をいただいたことを、付記して謝意を表する。

文 献

- 1) P.W. Morgan: *Ind. Eng. Chem.* **45**, 2296(1953)
- 2) S.W. Lasoski and W.H. Cobbs: *J. Polymer Sci.*, **36**, 21(1959)
- 3) 伊藤行雄: 高化, **16**, 207, 381(1959)
- 4) 伊藤行雄: 工化, **63**, 855(1960)
- 5) A.S. Michaels and R.B. Parker: *J. Polymer Sci.*, **41**, 53(1959)
- 6) 伊藤行雄: ポリエチレン研究討論会(1959.11.東京)
- 7) A. Keller: *J. Polymer Sci.*, **15**, 31(1955)
- 8) D.R. Holmas and R.P. Palmer: *J. Polymer Sci.*, **31**, 345(1958)
- 9) R. Kaiser: *Kolloid-Z.*, **158**, 108(1958)
- 10) 小林恵之助: 日化13年会講演(1960.4.東京)
- 11) Matthews et al: *Acta Cryst.*, **2**, 88(1949)
- 12) 成田正二: 高化, **16**, 737(1959)
- 13) たとえば 伊藤行雄: 工化, **63**, 2016(1960)
- 14) F.A. Bettelhell and R.S. Stein: *J. Polymer Sci.*, **31**, 525(1958)
- 15) 桜田一郎, 温品恭彦, 木村藤子: 高化, **15**, 728(1958)
- 16) H. Sobue and Y. Tabata: *J. Appl. Polymer Sci.*, **2**, 66(1959)

Permeability of Gases and Vapors through High Polymer Films

IX. Permeability of Stretched and Oriented Polymer Films

By Yukio Ito

The permeability of gases and water vapours through some stretched and oriented polymer films was examined and the following results were obtained. (1) In general, the permeability coefficient (P) decreases with the increase of orientation. (2) As shown in the case of the extruded polyethylene film the increase of orientation has little effect on P . (3) When the quasi-crystalline structure is presumed to develop during stretching process, sometimes rather an increase of P is observed.