超高分子量ポリエチレン—高結晶性ポリプロピレン ブレンドフィルムの同時二軸延伸による 結晶配向と力学的性質

第1報 ゲルプレスおよびプレスフィルムの同時二軸
延伸による結晶各回折面の配向挙動と力学的性質

大元義夫*・丹羽貴裕*・橋詰慈洋*・日比貞雄*

Crystalline Orientation and Mechanical Properties with Biaxially Stretching of Ultrahigh Molecular Weight Polyethylene and Low Molecular Weight Polypropylene Blend Gel Films

I. Orientation Behaviors of Each Diffractive Plane and Mechanical Properties for Simultaneous Biaxial Stretching of Gel Press and Press Films

Yoshio OOMOTO*, Takahiro NIWA*, Shigehiro HASHIZUME*,
Sadao HIBI*

Homo polyethylene and polyethylene-polypropylene blends were produced by gelation/crystallization from semidilute solutions using ultrahigh molecular weight polyethylene (UHMWPE) (2.0×10^6) and low molecular weight high crystallinity polypropylene (it-PP) (4×10^5). HOMO it-PP film was produced by compression molding. Blend composition chosen were 75/25, 50/50, and 25/75. HOMO PE and blend films were pressed using a molding machine in order to gain uniform thickness gelation films. Biaxial films, typically 2×2 and 3×3 times (for it-PP, 3×3 and 5×5 times) the original dimensions, were prepared at $130 \sim 160^\circ\text{C}$ in a biaxial stretcher. WAXD photographs show that lamellar structure transforms to fibrillar texture during biaxial stretching. The preferential orientations of the crystals were characterized by WAXD photographs. Mechanical studies suggest that tensile modulus and strength appear uniform. In comparison with undeformed film, significant improvement in the film plane was seen in the biaxially stretched film.

Key words : UHMWPE/it-PP/Gelation/Blend/Biaxial stretching/WAXD/Mechanical property

* 名古屋工業大学 工学部 材料工学科
名古屋市昭和区御器所町 (〒466)
Department of Materials Science and Engineering,

Nagoya Institute of Technology
Gokiso-cho, Showa-ku, Nagoya 466 Japan
1993.1.11 受理

1. 緒 言

高強力、高弾性率繊維およびフィルムの製造方法について、これまで数多くの報告がある。繊維の製造では、Porter らの固相押出法¹⁾および Ward らの静水圧固相押出法²⁾に始まり、ゲル紡糸³⁾、さらには単結晶マットの共押出法を用いて、超高分子量ポリエチレン繊維を作製して、高強力、高弾性率化⁴⁾が図られた。

いっぽう、一軸延伸フィルムの作製に関しては、Matsuo ら⁵⁾が超高分子量ポリエチレン（以後 UHMWPE と略記する）とポリプロピレンをブレンドしたゲルフィルムの高度の一軸延伸を行って、高強力、高弾性率化を達成している。また、UHMWPE フィルムの延伸に重きをおいた研究では、Adams⁶⁾の溶液結晶化法に始まり、Sakai ら⁷⁾、Kyu ら⁸⁾および Gerrits ら⁹⁾が、UHMWPE の溶液結晶化したフィルムを二軸延伸した場合の分子配向挙動と延伸後の物性について報告している。

いっぽう、市販グレードのアイソタクチックポリプロピレン（以後、it-PP と略記する）フィルムの二軸延伸による分子配向挙動と、その力学的性質に関しては、高原ら¹⁰⁾、Uejo ら¹¹⁾および松本ら¹²⁻¹⁴⁾の報告がある。また、市販グレードの PE と it-PP ブレンド系の一軸延伸フィルムでは、筆者らの研究グループで報告が行われている¹⁵⁾。しかし、UHMWPE と it-PP をブレンドした系のフィルムを二軸延伸した例は見当たらない。

本研究では、UHMWPE と高結晶性 it-PP をブレンドし、溶液結晶化して作製したフィルムと延伸性向上のため熱プレスで厚さを均一化したフィルムを、同時二軸延伸した場合の結晶各回折面の配向挙動につ

て検討するとともに、延伸したフィルムの諸性質について測定した結果を報告する。

なお、今回行った研究で、延伸に伴い現れる結晶各回折面の配向挙動で、特にホモポリマーにみられる変形双晶の配向機構^{10),16)}は、次報で報告する。

2. 実 験

2.1 試 料

本研究に使用した試料は、三井石油化学より提供された超高分子量ポリエチレン Hizex Million 240 M（粘度平均分子量 $M_v=2.0 \times 10^6$ ）およびチッソ石油化学より提供された高結晶性アイソタクチックポリプロピレン YD 923（重量平均分子量 $M_w=4 \times 10^5$ ）である。以下、それぞれ PE、PP と略記する。

2.2 試料の作製

PE および PP のブレンド系は、混合組成比として、PE/PP、100/0、75/25、50/50、25/75 であり、0/100 の PP ホモの場合、以下に示すゲルフィルムの作製が困難であったので、プレスフィルムを使用した。

各組成のフィルム作製に当たり、Table 1 に示すように、デカリンの濃度は、溶液粘度を考慮して決定した。このデカリン溶液の各ブレンド系重量に対し、酸化防止剤 die-tert-butyl-*p*-cresol を 0.5% wt 加えた。各デカリン溶液は、三ツロフラスコの中で窒素置換しながら、2 時間、140°C $\pm$ 1°C で混合して均質な溶液とした。

この溶液をろ紙をひいたステンレストレーに流し込み、室温で冷却してゲル化を行った。ろ紙を使用することにより、デカリン溶媒が最初、ある程度ろ過されるが、ゲル中に残存するデカリン溶媒を蒸発させるため、その後 1 か月間ドラフト内の室温状態に放置した。

Table 1 Each contents, gel press and biaxially drawing conditions of polyethylene and polypropylene in various PE/PP compositions : (g/1500 ml)

PE/PP composition	100/0	75/25	50/50	25/75	0/100
PE	15	15	15	10	—
PP	0	5	15	30	—
Gel press conditions					
Temperature (°C)	150	180	180	180	—
Pressure (kgf/cm ²)	50	50	50	50	—
Time (min.)	10	10	10	10	—
Biaxial drawing conditions					
Preheat (°C)	110	110	110	120	120
Drawing temperature (°C)	130	140	145	150	160
Tensile speed (mm/min.)	50	50	50	50	50

作製したゲルフィルムは、溶媒蒸発の際、若干の凹凸が生じたため、均一な厚さにすべく、ゴンノ油圧機製作所製の油圧式熱プレスをを用い、Table 1 の条件でプレスし、徐冷してゲルプレスフィルムを作製した。なお、作製したゲルプレスフィルムの厚さは、200～300 μm である。また、プレス成形した PP フィルムは、 $200^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ 、圧力 100 kgf/cm^2 のもとでプレス成形し、成形後は水中に急冷して試料とした。

2.3 フィルムの直交二軸延伸

各組成で作製したゲルフィルムおよび PP プレスフィルムの直交同時二軸延伸は、東洋精機製作所製の二軸延伸装置により、Table 1 に示す予熱温度、延伸温度および引張速度条件で行った。延伸比は、あらかじめ試料の縦と横方向に、10 mm 間隔の格子線をインクで付し、延伸後のその格子線間隔の変化から求めた。なお、未延伸フィルムは、図中 draw ratio (DR) ; 1×1 で表示した。

2.4 広角 X 線回折写真

ゲルフィルム、ゲルプレスフィルムおよび PP プレスフィルムおよび同時二軸延伸フィルムの結晶の配向状態を調査するため、広角 X 線回折写真を撮影した。装置は、日本電子製 X 線発生装置 (JDX-5 P 型) に X 線回折カメラ (XDC-CB 型) を取り付けて行った。写真は試料面に垂直に X 線を入射する through view と、平行入射の end view から撮影した¹⁰⁾。

2.5 示差走査熱量計 (DSC) 測定

PE および PP ブレンド系の相溶性調査に DSC 測定を行った。各試料とも、24 時間室温で真空乾燥したフィルム 5 mg をアルミ製オープン容器に封入して用いた。装置は DAINI SEIKO DSC (SSC-560 S) を使用し、昇温速度 10°C/min 、窒素雰囲気中、 $80^{\circ}\text{C} \sim 200^{\circ}\text{C}$ の温度範囲の測定を行った。

2.6 密度の測定

試料のブレンドに伴う密度変化をみるべく、密度勾配管法により行った。混合液は四塩化炭素—メタノール系を使用し、温度 $23^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ で行った。

2.7 試料の SEM 観察

ゲルプレス、プレス PP フィルムの延伸前後の試料の表面状態の観察は、日本電子製走査型電子顕微鏡 (JSM 820) により行った。撮影の倍率は 800 倍で統一した。

2.8 動的弾性率および引張試験

各組成フィルムの延伸前後の動的弾性率は、東洋ボールドウィン製バイロン (DDV-III) を用い、周波数 110 Hz、温度 $23^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ で行った。また、同じ試料の応力—ひずみ曲線の測定は、東洋ボールドウィン製テンシロン (UTM-III) を用いて、 $23^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ で行った。試料は長方形で、幅 4 mm、長さ 32 mm の形状とし、チャック間 12 mm、引張速度 1 mm/min で行った。

Fig. 1 (a) WAXD patterns (end view) of the polyethylene gel film and the original blend gel films, PE/PP ; 100/0, 75/25, 50/50 and 25/75
(b) WAXD patterns (end view) of the polyethylene gel press film and the blend gel press films

Fig. 2 WAXD patterns (through and end views) of biaxially stretched PE films

3. 実験結果と考察

3.1 ゲルフィルムとゲルプレスフィルムの結晶配向

UHMWPE ゲルフィルムは作製時に、溶媒蒸発に伴う収縮の異方性から、(110) および (200) 各回折面の法線がフィルム面に直交して、面内ランダムな選択配向^{8),16)}となり、その結果、分子鎖軸 c 軸がフィルムの厚さ方向に選択配向し、単結晶マットが平面ランダムに配向した構造を示し、二軸および一軸延伸時の延伸性が有効に作用する配向機構である。しかし、ゲルフィルム作製により均一な厚さを得ることは非常に難しく、フィルムの厚さを均一化すべく、プレスしてのち

延伸が行われている^{7),17)}。本研究の場合にも、フィルムの均一性の向上のため、このプレス法を採用した。ゲルフィルムおよびゲルプレス後の end view よりの広角X線写真を Fig.1 に示す。なお、この図では、PP プレスフィルムの場合は示していない。また、through view は、いずれのフィルムとも、Debye-Scherrer 環を示し、明確な差は認められないので省略した。Fig.1 (a) に示すゲルフィルムの場合、PE ホモおよび PE/PP ; 75/25 の組成の例では、(110), (200) 面の回折は、赤道方向に強い選択性を示し、上述したような PE の分子鎖軸である c 軸が、フィルムの厚さ方向へ選択配向していることを示唆している。

PE/PP の組成で、PP 成分が多くなる 25/75 の

Fig. 3 Schematic presentation of twin like deformation in biaxially stretched PE and PP films

例では、最も内側から、PP (110)、PP (040)、PP (130)、PP (111)+PE (110) の回折となっているが、内側から2番目および3番目のPP (040)、PP (130) の回折で、赤道方向の選択性が認められる。しかし、PE ホモおよびPE/PP; 75/25の組成の場合のPEの回折の選択性と比べると、PPの回折の選択性は劣っている。これは、一般にゲルフィルムの作製が、超高分子量物で有効であるのに対し、PPの分子量が低いため、選択性が薄れたものと考えられる。

いっぽう、同じ図の下側に示したゲルプレスフィルムは、いずれもDebye-Scherrer環に変わり、三次元ランダム配向状態に変化しており、プレス成形に伴い、選択配向性が消滅している。

3.2 同時二軸延伸フィルムの結晶配向挙動

a. PEフィルムの配向挙動

Fig. 2にゲルプレス、2×2倍および3×3倍に同時二軸延伸したフィルムのWAXD写真を示す。各試料共、through viewでは、ほぼ等方的な回折パターンを形成している。同時二軸延伸の条件から予想されるように、フィルムの厚さ方向のまわりに結晶各回折面がランダムに配向している。さらに未延伸系では、(110)面の外側に位置する(200)面の回折によるDebye-Scherrer環が、延伸フィルムではほぼ消滅している。

この現象は、フィルム面に垂直にa軸が配向していることを意味し、このような選択配向性に関して

end view 写真を検討する。延伸2×2倍および3×3倍フィルムとも、(110)面の回折は強い子午線上のものと、子午線から60°ほど傾いた方向の回折の計6個から形成されている。いっぽう、外側の(200)面の回折も、子午線方向の強い回折と、子午線から60°ほど傾いた方向に弱い回折が現れている。このような配向挙動は特徴的であり、これまでも報告^{10),16)}されている変形双晶の発生を示唆している。

UHMWPEゲルフィルムの同時二軸延伸の場合に現れた変形双晶⁶⁾の模式図をFig. 3(a)に示す。ここに示すA-typeの選択配向機構は通常のロール圧延の場合¹⁸⁾に現れる配向機構であり、B-typeが{110}双晶として取り扱われる選択配向の例である¹⁹⁾。この両者の回折を合成すると、Fig. 2に示したend viewでの6個の回折が説明できる。

一般にA-typeの配向は、ラメラの長軸であるb軸まわりの回転を表す(100)面での[001]方向すべりを意味し¹⁹⁾、結果としてa軸がフィルムの厚さ方向へ選択配向する場合と考えられる。いっぽう、B-typeの配向は、PE結晶単位胞中で最も電子密度の高い{110}面での[001]方向および横方向滑りが選択的に起こる場合²⁰⁾として考えられ、結果として、これら2つの変形は双晶を形成する²¹⁾。

b. PPフィルムの配向挙動

Fig. 4にPPプレスフィルムおよび3×3倍、5×5倍同時二軸延伸したPPフィルムのWAXD写真

Fig. 4 WAXD patterns (through and end views) of biaxially stretched PP films

を示す。through view は、いずれも Debye-Scherrer 環を呈し、各回折面とも面内ランダム配向を呈している。いっぽう、end view では、最も内側に位置する (110) 面の回折強度が子午線と赤道方向に強く現れている。これの外側に位置する (040) 面は、子午線方向が強く、3 番目の (130) 面は子午線方向から約 45° 傾いた方向の回折が強く現れている。これまで、筆者らが行ったロール圧延²²⁾の例では、(040) 面が子午線方向、(110) 面が赤道に近い単一の変形機構として解釈できた。しかし、最近筆者らのグループの 1 人が行った超高分子量アイソタクチックポリプロピレン (以後 UHMWPP と略記する) フィルムのロール圧延²³⁾では、上述のような単一の配向機構ではなく、ここに示したような複雑な配向様式が見られる。

Fig. 4 に示した複雑な配向機構は、高原ら¹⁰⁾も認めており、Fig. 3 (b) に高原らが示した配向様式 α -type、 γ -type (ここでは、C-type と D-type で表した) の模式図を示した。通常の C-type によれば、

模式図の対応する各回折点が説明でき、さらに D-type の変形が寄与しているものとして、両者を合成すると Fig. 4 に示した各回折点が説明できる。なお、定性的な解釈であるから、写真では D-type の (040) 面の回折が乏しいように見受けられる。したがって、PP の場合にも、PE の場合と同じように、変形双晶が形成されていると考えることが妥当のように思われる。

c. ブレンド系フィルムの配向挙動

Fig. 5 (a)~(c) に、それぞれ PE/PP の組成が、75/25、50/50 および 25/75 でブレンドした未延伸および 2×2 倍、 3×3 倍に同時二軸延伸したフィルムの WAXD 写真を示す。

図の through view は、いずれもほぼ均一に近い回折パターンを形成し、これまでに示した PE、PP ホモポリマーの場合と同様、同時二軸延伸によって、厚さ方向のまわりに結晶各回折面がランダム配向していることを示している。PE 組成比率の高いフィ

Fig. 5 WAXD patterns (through and end views) of biaxially stretched blend films
 (a) PE/PP : 75/25, (b) 50/50, (c) 25/75

ルムの未延伸の例では、一番外側に PE (200) 面の Debye-Scherrer 環が認められるが、延伸フィルムでは消滅している。

また、end view でも、未延伸フィルムでは、この PE (200) 面の弱い Debye-Scherrer 環が認められるが、こちらは、延伸により子午線方向の強い回折に変化している。これは、PE の結晶 a 軸がフィルムの厚さ方向に選択配向していることを表している。しかし、PE ホモポリマーの例では、子午線から 60° 程傾いた方向に (200) 面の弱い回折が認められたが、この回折は消滅している。ブレンドの場合、微結晶粒子が細分化されているため、ホモポリマーに見られた変形双晶が消滅し、変形の主となるフィルムの厚さ方向への a 軸の選択配向のみに変わっている。次に最も外側より内側へ 2 番目の回折は、PE (110) および PP (111) の重なった回折であり、これまでに示した回折によれば、子午線方向の回折が PE (110)、子午線から 45° 程傾いた方向の回折は、PP (111) に対応している。

さらに、これらの図で特に PP 組成比の高い Fig. 5 (c) でみると、最も内側の PP (110)、次いで (040)、(130) の各面の回折は、PP ホモポリマーの場合と同様、複雑な回折を示している。

すなわち、C-type に対応する (040) 面の子午線方向への集中、このとき、PP (110) 面は、赤道に近い方向の回折、いっぽう、D-type では、(110) 面が子午線方向で、(040) 面が赤道に近い方向として合成された回折パターンを形成しており、ブレンド系でも変形双晶の形成が起こっている可能性を示唆しているが、ホモポリマー PP の場合ほど明確ではない。また、ホモポリマーの個々の回折とくらべ、回折の広がりが大きくなっており、ブレンド系では各回折面の選択配向性が薄れてきていることを意味している。

3.3 PE, PP およびブレンドフィルムの熱的性質と相溶性

Fig. 6 (a)~(c) に PE, PP ホモおよび PE/PP 組成比、50/50 ブレンドフィルムの未延伸および同時二軸延伸フィルムの昇温過程での DSC 曲線を示した。PE, PP ホモポリマー系では、延伸倍率が高くなると、結晶の融解ピークが高温側へシフトしているが、Sawatari ら²⁴⁾によれば、この高温側へのシフトは、結晶各回折面の選択配向が助長された結果と解釈できる。Fig. 6 (c) に示した PE/PP 組成比 50/50 の DSC 曲線では、2つの吸熱ピークが現れ、低温側は PE、高温側が PP に対応し、このブレンド系は、分子レベルでの混合が生じていない材料である。

3.4 PE, PP および PE/PP ブレンドフィルムの密度

Fig. 7 に、横軸を PE の含有率として、各試料系の密度測定の結果を示した。図中の未延伸系での実線は、各ホモポリマーの密度に基づき、加成性に従った各組成の密度に対応する。この実線に各ブレンド系の測定点も一致することから、ホモポリマーと各ブレンド系の結晶化状態は、大きく変わっていないと考えられる。

しかし、延伸系では、PE 含有率 25, 50% の場合、 2×2 倍と 3×3 倍では、 3×3 倍試料の密度が低くなっている。これはマトリックス相の PP 中に形成する PE の島相との境界面が変形時、不連続変形となり、マイクロボイドを形成することが考えられるので、次に SEM 観察で、この点を考察する。いっぽう、PE ホモおよび PE 含有率 75% では、延伸とともに明らかに密度の上昇が認められる。これは、ゲルプレスフィルムの延伸に伴う選択配向が助長された結果と考えられる。

Fig. 6 DSC curves for biaxially stretched films

Fig. 7 Change in density against PE contents of the blend for biaxially stretched films

3.5 PE, PP および PE/PP ブレンドフィルムのモルフォロジー

Fig. 8 に PE, PP ホモおよびブレンドフィルム 3×3 倍延伸試料の表面 SEM 写真を示した。撮影倍率は、前述のように 800 倍に統一して示した。紙数の都合で省略したが、未延伸試料では、準微視的には、かなり微小なオーダーで混合されていることが判明した。

いっぽう、図に示した延伸試料では、PE, PP ホモポリマーは滑らかな変形で推移しているのに対し、ブレンド系では、延伸により試料表面に凹凸が生じている。これは、個々の相を伝播する応力一ひずみの不均一性に起因している。中でも、PE/PP 組成比、25/75 では、延伸とともにボイドの発生、拡大が認められた。このような不均一な変形によるボイドの形成が、前述の密度の減少を意味すると考えられる。

3.6 PE, PP および PE/PP ブレンドフィルムの力学的性質

Fig. 9 (a), (b) には、PE, PP および PE/PP ブレンド未延伸および延伸フィルムのヤング率と引張試験時の破断応力変化を横軸 PE 含有率でそれぞれ示した。Fig. 9 (a) に示したヤング率は、一般に延伸に伴い向上する傾向が認められるが、これは延伸に伴

PE

PE/PP; 75/25

50×50

25/75

PP

Fig. 8 SEM photographs of biaxially stretched homo PE, PP and blend films (DR: 3×3)

い、結晶各面の選択配向が助長され、結晶 c 軸がフィルム面に平行で面内ランダムな配向に変わる結果によ

Fig. 9 (a) Change in Young's modulus against PE contents of the blend for biaxially stretched films

る²⁵⁾。しかし、PE/PP ; 25/75 組成試料の特異性は、前述のようなマイクロボイドの形成が大きな要因といえよう。また今回使用した高結晶性 PP プレスフィルムは、PE ゲルプレスフィルムよりも高いヤング率を示した。さらに、未延伸系で、ブレンド状態の変化を見ると、PE 含有率の減少とともに、ヤング率が増加する傾向 (PE 75% 組成で少し高い値を示している) は、ほぼ直線的であり、これらの点からも、個々のフィルム内で構造上の大きな相違はないように考えられる。

次に、PE ゲルプレスフィルムの延伸に伴うヤング率の向上がまだ顕著でないのは、一般に UHMWPE フィルムは延伸性に富む²⁶⁾と報告されているが、同時二軸延伸の延伸倍率 3×3 倍では、まだ充分な配向状態⁹⁾に至っていない点は、前述の WAXD 写真からも確認できる。

いっぽう、ブレンド系で、PP 組成が 50% 以下の場合、延伸に伴うヤング率の上昇傾向が、PE ゲルプレスフィルム延伸系と同様に認められた。なお、その上昇割合が少なくなっている点は、ブレンド系では、結晶各回折面の選択配向性が乏しくなっている点も一因といえよう。

Fig. 9 (b) Change in tensile strength against PE contents of the blend for biaxially stretched films

次に、Fig. 9 (b) は応力-ひずみ曲線の破断時の応力値を、やはり PE 含有率でプロットして示した。未延伸フィルムの場合、破断応力は含有率で大きく変わらないのに対し、これらのフィルムを延伸すると、その延伸効果が顕著に現れ、特に、PE ホモのフィルムでは、強度の向上が著しい。

Matsuo ら^{5),24)}によれば、PE および PP ブレンド系フィルムの一軸延伸の場合、個々のホモポリマーの延伸性と比べ、ブレンドフィルムの延伸性は低くなることが報告されている。本研究の場合にも、ホモポリマーおよび各組成ブレンドフィルムの応力-ひずみ曲線の破断時の伸び度を調査し、上の事実を確認している。

以上、未延伸および延伸フィルムのヤング率、破断応力等の力学的性質は、PE ホモおよび PP 組成比が少ないフィルムでは、まだ充分な延伸効果が付与されていない。したがって、フィルムのヤング率は低い値を示すにもかかわらず、延伸によって破断強度が著しく向上したフィルムになることが明らかになった。

4. 結 論

本研究では、UHMWPE および高結晶性 PP ホモポリマーのゲルプレス、プレスフィルムおよび両者のブレンド系ゲルプレスフィルムを作製し、ブレンド状態を調査するとともに、フィルムを同時二軸延伸し、延伸したフィルムの配向挙動と力学的性質を調べ、次の結論をえた。

- ① PE ゲルフィルムおよび PE/PP ブレンドゲル

フィルムでは、ゲル化時に収縮の異方性に伴う結晶各回折面の選択配向が現れ、PE、PP 分子鎖軸である *c* 軸が、フィルムの厚さ方向へ配向する、ちょうど、単結晶マットがフィルム面内でランダム配向する場合に類似の配向様式が得られた。

- ② PE ゲルプレス、PP プレスフィルムの同時二軸延伸では、PE の場合、(200) 面がフィルム面に平行配向する配向機構と (110) 面がフィルム面に平行配向する二重配向構造を形成した。また、PP の場合にも同様に (040) 面がフィルム面に平行配向する構造と (110) 面が平行配向する、やはり二重構造を形成した。
- ③ PE/PP ブレンド系フィルムの延伸では、PE の二重配向構造は消滅し、(200) 面のフィルム面への平行配向のみを形成する。いっぽう、PP の各回折面の配向挙動は選択配向性が薄れ、比較的ブロードな回折の分布に変化した。したがって、PP 相においても、完全な二重構造の確認はできない。
- ④ 二軸延伸に伴い、フィルムのヤング率および破断時の応力は向上する傾向にあるが、中でも PE 含有率の低い場合、硬い PP 相内の PE との境界でマイクロバイドを形成する変形となるため、力学的性質の向上は抑えられる。いっぽう、PE 相がマトリックスを形成するとき、ゲル特有の延伸性が発揮され、ヤング率および破断時の応力が向上した。

付 記

本研究を行うに当たり、試料を提供していただいた三井石油化学工業およびチッソ石油化学の皆様に深謝する。

参 考 文 献

- 1) Southern, S. H. and Porter, R. S.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **26**, 1951 (1981)
- 2) Gibson, A. G., Ward, I. M., Cole, B. N. and Parsons, B.: *J. Mater. Sci.*, **9**, 1193 (1974)
- 3) Zwijnenburg, A. and Pennings, A. J.: *Colloid Polym. Sci.*, **254**, 868 (1976)
- 4) Kanamoto, T., Tsuruta, A., Tanaka, K., Takeda, M. and Porter, R. S.: *Polymer J.*, **15**, 327 (1983)
- 5) Ogita, T., Kawahara, Y., Sawatari, C., Ozaki, F. and Matsuo, M.: *Polymer J.*, **23**, 871 (1991)
- 6) Adams, G. C.: *J. Polym. Sci.*, A-2, **9**, 1235 (1971)
- 7) Sakai, Y. and Miyasaka, K.: *Polymer*, **29**, 1608 (1988)
- 8) Kyu, T., Fujita, K. and Cho, M. H.: *Polym. Eng. Sci.*, **29**, 383 (1989)
- 9) Gerrits, N. S. J. A. and Young, R. J.: *J. Polym. Sci.*, B-29, 825 (1991)
- 10) 高原弘和, 河合弘勉, 山口 豊, 福島昭夫: 織学誌, **25**, 60 (1969)
- 11) Uejo, H. and Hoshino, S.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **14**, 317 (1970)
- 12) 今村力造, 松本喜代一, 貴村 旦: 織学誌, **24**, 277 (1968)
- 13) 松本喜代一, 石井浩一, 木村和三郎, 今村力造: 織学誌, **27**, 49 (1971)
- 14) 松本喜代一, 中川皓通, 今村力造: 織学誌, **27**, 57 (1971)
- 15) 小田 隆, 日比貞雄, 前田松夫, 牧野正三, 安藤健次, 浅野雅克: 高分子化学, **30**, 288 (1973)
- 16) Cho, M. H., Hibi, S. and Kyu, T.: *J. Mater. Sci.*, **26**, 2507 (1991)
- 17) Sakai, Y. and Miyasaka, K.: *Polymer*, **31**, 51 (1990)
- 18) 鈴木浩司, 日比貞雄, 鳥居隆司, 小林雅明, 中西英二, 前田松夫: 高分子論文集, **44**, 491 (1987)
- 19) Kanamoto, T., Tsuruta, A., Tanaka, K., Takeda, M. and Potter, R. S.: *Macromolecules*, **21**, 470 (1988)
- 20) Bacon, D. J. and Tharmalingam, K.: *J. Mater. Sci.*, **18**, 884 (1983)
- 21) Frank, F. C., Keller, A. and O'Connor, A.: *Phil. Mag.*, **3**, 64 (1958)
- 22) 日比貞雄, 鈴木浩司, 平野妙子, 鳥居隆司, 藤田健一, 中西英二, 前田松夫: 高分子論文集, **45**, 237 (1988)
- 23) Hibi, S., Wang, C. and Kyu, T.: to be submitted to *Polym. Eng. Sci.*
- 24) Sawatari, C., Shimogiri, S. and Matsuo, M.: *Macromolecules*, **20**, 1033 (1987)
- 25) 日比貞雄, 前田松夫, 水野正春, 野村春治, 河合弘勉: 織学誌, **29**, T-152 (1973)
- 26) Matsuo, M., Inoue, K. and Abumiya, N.: *Seni-Gakkaishi*, **40**, T-257 (1984)