(昭和44年9月12日受理)

ポリ塩化ビニル延伸フィルムの分子配向と機械的性質*

京都工芸繊維大学 松本喜代一・宇都宮成夫
繊維学部 今村力造**

RELATION BETWEEN MOLECULAR ORIENTATION AND MECHANICAL
PROPERTIES OF STRETCHED POLYVINYLCHLORIDE FILMS*

By Kiyochi Matsumoto, Shigeo Utsunomiya and Rikizo Imamura**

(Faculty of Textile Science, Kyoto University of Industrial Arts
and Textile Fibers, Sakyo-ku, Kyoto, Japan)

The report deals with the relationship between the changing molecular orientation and some mechanical properties of polyvinylchloride films prepared by the different types of stretching. For the estimation of the orientation the birefringences were measured by using a tilting technique and mechanical properties are discussed by stress-strain curves.

The following results were obtained:

(1) The molecular orientation of uniaxially stretched films under free width, is radial symmetry around the drawing direction. For the uniaxially stretched films with constant width, however, the orientation is more or less biaxial. The difference of mechanical properties can be related to the difference of orientation.

(2) In the two-way successively biaxially stretched films, the "balance point of orientation" where the degrees of chain orientation are equal in the directions of the first and second stretching agrees with the "balance point of mechanical properties".

(3) In the simultaneously biaxially stretching, the balanced films whose mechanical properties are isotropic in the film plane are obtained independently of the stretch ratio.

Thus, the simultaneously biaxial stretching is more excellent and useful for the stretching of non crystalline polymer films such as polyvinylchloride as well as for crystalline polymer films.

Presented partly before the 21st Annual Meeting of the Chemical Society, Japan, Kansai University, Osaka, March, 1968.
(Received September 16, 1969)

1. 緒 言

本研究は、非晶性のポリ塩化ビニルフィルムの延伸に伴う分子配向の変化と、延伸に伴うフィルムの機械的性質の変化を対応させて検討することを目的として行なった。ただし延伸方式として、自由幅一軸、一定幅一軸、逐次二軸、同時二軸を比較したが、このように延伸方式

が多岐に亘り、かつ複雑になると、分子鎖の配向を示すのに、従来の方法は不十分であるといわねばならない。

本研究では分子鎖の配向の測定に際し、Stein¹⁾によって創始され、河合ら²⁾によって補足された試料傾斜法による複屈折測定を行なった。この方法による測定結果はこれを3角座標として表示できるが、このことは延伸による分子配向の経過を適確に示し得る点で極めて有用である。

なお筆者らは先に、ポリプロピレンフィルムの延伸に伴う分子配向をX線の方法で解析し、かつその結果をフィルムの機械的性質の変化と関連させて考察したが本研

* この報文を「フィルムの二軸延伸に関する研究(第3報)」[Studies on the biaxially stretching of films (Part 3)]とする。

** 現在の所属; 京都大学農学部(京都市左京区) Present address; Faculty of Agriculture, Kyoto University, Sakyo-ku, Kyoto, Japan)

究の検討に際し、この既往の研究結果との対比にも注意を払った⁹⁾。

2. 実験 法

2.1 試料および延伸法

前報⁴⁾と同一の試料を使用し、また延伸装置、延伸法なども前報と同様である。

2.2 傾斜法による複屈折の測定

(1) 装 置

河合らの方法に準じて、通常の複屈折測定装置に取りつけたユニバーサルステージに、試料を装着する。光源には白色光を用い、コンペンセータとしてはペレック型を使用した。その r 方向と試料のMD方向とを直交させMD方向を回転軸として、試料を等間隔に0~45度傾斜させて測定した。

(2) 延伸倍率およびフィルムの厚さの測定

第1報⁹⁾のとおり。

(3) 複屈折の算出

上記のように白色光を光源とし、コンペンセータの回転角を変えて、0次の干渉縞が現われた時のレターデーション Γ_0 を測定する。複屈折(Δn)は、このようにして測定したコンペンセータの Γ_0 [m μ] を次式に入れて算出した。

$$\Delta n = 1/d \cdot \{(n+1)\lambda - \Gamma_0\}$$

$$\Delta n = 1/d \cdot \{n\lambda + \Gamma_0\}$$

ここで、 λ は光源の波長、 d は試料中の光路長である。

(4) 試料を傾斜させた場合の試料の厚さの計算

通常の光学系において厚さ d_0 のフィルム面に光が入射した時の複屈折度は $\Delta n = \Gamma/d_0$ であるが、図1のように試料を傾斜させた場合、入射角 ϕ 、フィルム内での屈折角 r の時の光路長、すなわち、傾斜時の補正厚さ d ($\equiv PQ$)は、河合らにより次式のように算出されているが、本研究でもこの式を用いて算出した。

$$d = \frac{d_0}{\sqrt{1 - \frac{\sin^2 \phi}{\bar{n}^2}}}$$

(5) 三屈折率(α, β, r)の計算

Steinの報告¹⁾に準じて、次のように計算した。すなわち、フィルム面に光を垂直に入射させた場合の複屈折($r-\beta$)と ϕ だけ傾斜させた試料を測定した複屈折($r-\delta$)とから、($\alpha-\beta$)の算出は次式による。

$$(\alpha-\beta) = [(r-\beta) - (r-\delta)] / \sin^2 \phi$$

ただし、楕円面($x^2/a^2 + y^2/b^2 + z^2/c^2 = 1$)を xy 面で切った場合を考え、図1において紙面に垂直な軸を回転軸として試料を傾斜させると、観測される複屈折は($\alpha-x$)であり、 x は図1からわかるように $x = OD$ である。

Fig. 1. Light path in tilting specimen. Light path P, Q & L ; d_0 , film thickness.

従って、上式における($r-\delta$)をグラフにプロットするに際しては($r-\delta$)対 ϕ ではなく、($r-\delta$)対 r を用う。 ϕ と r の関係は屈折の法則からわかるように、各試料特有の関係をもつ。また上述のことは、 α, β, r がわかると任意の角 r での複屈折が数学的に計算可能であることを意味し、2軸性の楕円体の場合での回転軸がMDまたはTD方向のいずれか一方のデータから他方のデータをチェックするのに役立つ。

(6) 3軸の配向係数の計算

3軸の配向係数は、河合らの報告²⁾にしたがって計算した。すなわち、コンペンセータが試料のMD方向に垂直で、回転軸が試料のMD方向と平行である場合には、 x, y, z 3軸の複屈折は、それぞれ $\Delta x = r - \beta$, $\Delta y = r - \alpha$, $\Delta z = \alpha - \beta$ として表わされる。

次に屈折率回転楕円体を考え、分子鎖セグメントがON方向を中心方向として分布しているとし、ONが x, y, z の3軸となす角をそれぞれ ϕ_x, ϕ_y, ϕ_z とすると、河合らによれば次式が成立する。

$$\begin{cases} \alpha = (n_{\parallel} - n_{\perp}) \overline{\cos^2 \phi_x} + n_{\perp} \\ \beta = (n_{\parallel} - n_{\perp}) \overline{\cos^2 \phi_y} + n_{\perp} \\ r = (n_{\parallel} - n_{\perp}) \overline{\cos^2 \phi_z} + n_{\perp} \end{cases}$$

$$\overline{\cos^2 \phi_x} + \overline{\cos^2 \phi_y} + \overline{\cos^2 \phi_z} = 1$$

先の測定値 α, β, r を上式に代入して連立方程式を解いて3方向の配向係数 $\overline{\cos^2 \phi_x}, \overline{\cos^2 \phi_y}, \overline{\cos^2 \phi_z}$ を求める。これら3方向の配向係数を図3~5のようにDesper⁶⁾によって提案された正3角図表に準じてプロットすれば、分子鎖セグメントの各軸となす平均角度を適切に表現し得る。なお、分子配向分布はそれぞれの頂点に近いほど、分子鎖セグメントがその軸に平行に配向していることを示し、それと逆の方向においては、その軸と垂直に配向していることを付言しておく。

本報告において、PVCフィルムの固有複屈折度($n_{\parallel} - n_{\perp}$)は0.0102を用い⁶⁾、平均屈折率 $\bar{n} = (\alpha + \beta + r)/3$ は1.544を用いた⁷⁾。

2.3 機械的性質の測定

Table 1. Birefringence and orientation coefficients of stretched PVC films.

No.	stretch		thickness [μ]	birefringence, $\times 10^3$			orientation coefficient		
	method	str. ratio (MD $\times$ TD)		Δx	Δy	Δz	$\overline{\cos^2 \phi_x}$	$\overline{\cos^2 \phi_y}$	$\overline{\cos^2 \phi_z}$
1	non	1.0 $\times$ 1.0	240	0.0000	0.0012	-0.0012	0.3333	0.3334	0.3334
2	uniaxial (free width)	1.5 $\times$ 1'	172	1.209	1.212	-0.0028	0.2903	0.2906	0.4091
3		2.0 $\times$ 1'	151	2.431	2.440	+0.210	0.2676	0.2470	0.4853
4		2.5 $\times$ 1'	128	3.554	3.793	-0.239	0.2221	0.2198	0.5682
5		3.0 $\times$ 1'	125	4.443	4.483	-0.040	0.1855	0.1894	0.6250
6		3.5 $\times$ 1'	121	4.740	4.792	-0.052	0.1750	0.1801	0.6448
7		4.0 $\times$ 1'	115	5.330	5.706	-0.376	0.1346	0.1715	0.6940
8		4.5 $\times$ 1'	155	5.909	6.154	-0.245	0.1242	0.1482	0.7275
9		5.0 $\times$ 1'	95	6.453	6.532	-0.079	0.1173	0.1250	0.7576
10	uniaxial (const. width)	1.5 $\times$ 1.0	150	1.100	1.880	-0.780	0.2464	0.3229	0.4307
11		2.0 $\times$ 1.0	120	2.300	3.012	-0.712	0.2116	0.2814	0.5069
12		2.5 $\times$ 1.0	100	2.990	3.866	-0.876	0.1784	0.2643	0.5574
13		3.0 $\times$ 1.0	80	3.510	4.570	-1.060	0.1494	0.2533	0.5974
14		3.5 $\times$ 1.0	60	3.694	4.942	-1.248	0.1310	0.2534	0.6156
15		4.0 $\times$ 1.0	55	4.836	5.797	-0.961	0.1145	0.2087	0.6828
16	two-way succes. biaxial	2.0 $\times$ 1.5	75	1.155	2.695	-1.540	0.1949	0.3459	0.4592
17		2.0 $\times$ 2.0	67	0.420	2.220	-1.800	0.2019	0.3784	0.4196
18		2.0 $\times$ 2.5	54	1.423	3.343	-1.920	0.1612	0.4892	0.3497
19		2.0 $\times$ 3.0	39	1.865	4.585	-1.720	0.1600	0.5114	0.3286
20		3.0 $\times$ 1.5	52	2.218	3.380	-1.170	0.1844	0.2991	0.5166
21		3.0 $\times$ 2.0	32	1.894	3.284	-1.390	0.1806	0.3169	0.5026
22		3.0 $\times$ 2.5	29	0.430	2.680	-2.250	0.1722	0.3928	0.4350
23		3.0 $\times$ 3.0	28	0.161	2.819	-2.658	0.1543	0.4149	0.4307
24	simul. biaxial	1.5 $\times$ 1.5	102	0.0782	1.208	-1.130	0.2568	0.3677	0.3754
25		2.0 $\times$ 2.0	52	0.2230	2.273	-2.050	0.1920	0.3930	0.4149
26		2.5 $\times$ 2.5	32	0.0588	2.459	-2.404	0.1762	0.4119	0.4177
27		3.0 $\times$ 3.0	20	0.1391	2.322	-2.191	0.1856	0.4004	0.4140

島津オートグラフ IM 100 型を使用し、試料寸法はタンザク型 5 mm $\times$ 50 mm, 条件は温湿度 20°C, 65% R. H., 測定長 20 mm, 引張速度 50 %/min である。測定項目は引張強さ, 破壊伸び, ヤング率および分子鎖の tautness を表わす F_0 値⁸⁾ を測定した。

3. 実験結果と考察

表 1~2 には, 供試フィルムを各種延伸方式毎に所定倍率延伸し, 得られるフィルムの分子配向度および機械的性質の測定結果を一括して示した。ここにみられるように, 延伸フィルムは各延伸方式毎にそれぞれ特徴のある性質をもたらし, またそれぞれ分子配向の効果を如実に反映している。以下これらの延伸機構と機械的性質とを関連させながら考察する。

3.1 未延伸フィルム

この場合の MD, TD, ThD 3 方向の複屈折 Δx , Δy および Δz はいずれも 0 であって無配向を示す。従って配向係数は $\overline{\cos^2 \phi_x} = \overline{\cos^2 \phi_y} = \overline{\cos^2 \phi_z}$ であり, $\overline{\cos^2 \phi_x} + \overline{\cos^2 \phi_y} + \overline{\cos^2 \phi_z} = 1$ の関係からいずれも 0.333 となる。図 3~5 における点(A)はこの位置を示す。

ただし, T ダイ成膜したフィルムは, 一般に MD 方向に多少とも配向する傾向をもつが, 本研究のフィルムは, 成膜に際してのドラフト率が極度に小さく, このためほとんど無配向なことは上述にみられるとおりである。なお, このフィルムは MD, TD およびその中間の方向でいずれの機械的性質も等しい。

3.2 自由幅一軸延伸フィルム

この場合(ここでは MD 方向の延伸に限る)の複屈折

Table 2. Mechanical properties of stretched polyvinylchloride films. Material ; polyvinylchloride film prepared by T-die process. Medium of stretching ; hot dry-air.

Methods of stretching.	Ratio of stretching. (MD×TD)	Tensile strength, kg/mm ²		Elongation at break, %		Young's modulus, kg/mm ²		F _g -value, kg/mm ²	
		MD	TD	MD	TD	MD	TD	MD	TD
unstretched.	no heat-set 1.0×1.0	3.6	3.5	190	190	134	134	4.9	4.8
Uniaxially stretched under the conditions of free width.	1.5×1'	5.2	2.8	250	110	80	60	3.4	2.8
	2.0×1'	6.5	3.0	180	6	97	58	4.2	2.6
	2.5×1'	11.1	3.1	110	6	108	62	4.9	2.7
	3.0×1'	13.0	2.1	43	2	247	122	7.9	—
	4.0×1'	16.3	1.5	25	1	275	115	8.9	—
	5.0×1'	20.9	—	24	—	328	—	11.6	—
Uniaxially stretched under the conditions of constant width.	1.5×1.0	5.5	3.2	140	210	152	130	5.1	3.5
	2.0×1.0	8.5	3.2	120	240	117	73	5.4	3.2
	2.5×1.0	11.9	3.3	44	192	125	59	5.1	2.7
	3.0×1.0	13.9	3.4	28	135	148	76	7.0	3.4
	4.0×1.0	14.8	3.7	17	56	280	165	10.8	?
Two-way successively biaxially stretched.	2.0×1.5	7.3	4.8	140	230	99	91	4.6	4.0
	2.0×2.0	6.5	6.4	170	210	89	89	4.0	4.1
	2.0×2.5	7.7	9.1	95	36	224	264	6.2	7.4
	2.0×3.0	6.9	9.9	98	30	236	288	5.2	8.1
	3.0×1.5	12.0	5.8	36	140	334	185	8.9	5.6
	3.0×2.0	11.5	6.8	32	89	306	220	8.3	6.2
	3.0×2.5	10.4	6.9	38	40	286	245	7.4	5.8
	3.0×3.0	7.2	7.5	33	3	261	249	6.0	6.0
Simultaneously biaxially stretched.	1.5×1.5	5.9	5.8	160	140	177	176	4.8	5.9
	2.0×2.0	7.0	6.5	50	50	234	240	6.2	5.6
	2.5×2.5	9.3	9.2	28	29	266	264	7.0	7.0
	3.0×3.0	9.4	9.4	28	24	302	282	8.0	7.8

の変化を図 2 (a) に示す。この結果からわかるように、延伸に伴い TD と ThD の両方向で、複屈折は同等に増大し、MD 方向ではほとんど変化がない。これを分子配向係数に換算して図示すると、図 3 のようになる。この結果は、分子鎖が延伸倍率の増加に伴い、幅と厚さを等しい割合に減少し（前報⁴⁾ 図 3 参照）、一方、TD、ThD 両方向に対するバランスを保ちながら、(B)～(I) へと MD 方向に平行に配向することを示す。換言すれば、分子鎖は延伸方向に平行に、かつ円筒対称型分布をしながら一軸配向する。

この挙動は機械的性質によく反映している。すなわち図 6～9 の各(a)にみられるように、MD 一軸延伸に伴って、引張強さは MD 方向に増大し、TD 方向では減少、終局的にはフィブリル化するといった一般的な傾向を示す。また、ヤング率や F_g 値についても、低延伸時の特異現象¹⁰⁾ (配向の乱れに基因すると考えられる) を含め

通常の結晶性高分子、たとえばポリプロピレンと類似の傾向を示す⁹⁾。ここで最も特徴的な挙動は破壊伸びである。これは結晶性高分子の場合とは大いに異なり、TD 方向の伸びの減少が著しい。このことはとりも直さず、非晶鎖セグメントのみで構成されている PVC の場合、その自由幅一軸延伸フィルムの TD 方向の破壊仕事量が、MD 方向に比べ極端に小さいことを示唆し、一般的な用途には不適当な性質をもたらしていると解釈される。

3.3 一定幅一軸延伸フィルム

幅 (TD 方向) を一定に固定した一軸延伸フィルムの MD 方向の複屈折は、図 2 (b) に示すように、自由幅一軸延伸のそれと異なり、TD 方向に多少とも配向したような二軸延伸的配向の挙動を示す。また、延伸倍率が 1.5 倍に達する前に、延伸方向の複屈折がかなり大きく減少することは注意を要する。これを図 4 のように正三

Fig. 2. Birefringence of stretched PVC films. (a); uniaxially stretched films (free-width), (b); uniaxially stretched films, (constant-width), (c) & (d); two-way successively biaxially stretched films, first-way stretching by MD = 2X and 3X, (e); simultaneously biaxially stretched films.

Fig. 3. Orientation coefficients of free-width uniaxially stretched PVC films. ThD, TD and MD; thickness, transverse and machine direction, A~I; stretch ratio MD×TD=1.0×1.0~5.0×1.0.

角図表に図示して考察すると、幅が固定されているため、MD一軸延伸と同時にTD方向の収縮に抵抗する応力が発生してその方向にも配向し、減少するのは厚さ方向だけということになる。なお、1.5倍延伸までに((A)~(B))急激な配向をし、その後、分子鎖セグメントはMD方向に平行に一軸配向する((B)~(G))ことも気付かれる。この点に関しては、第1報で、ポリプロピレンフィルムの結晶配向につき指摘したことに類似している。

この延伸方式によりもたらされる機械的性質の変化を図6~9の各(b)に図示した。これからわかるように、いずれも自由幅一軸延伸の場合と異なる。引張強さのMD方向の増大は前者程著しくはなく、一方TD方向の減少はほとんどみられない。次に破壊伸びについてであるが、その低延伸領域での挙動は通常の高分子の場合と類似の傾向を示すが、高延伸になると、フィブリル化現象が発現し、TD方向の伸びならびに破壊仕事が増減する。さらにヤング率についても、非晶性高分子特有と考えられる低延伸倍率での配向の乱れないしは不完全さの存在する領域における低下を除くと、高分子フィルムの延伸の際にみられる一般的な傾向を示すが、ヤング率の低下がTD方向で特に著しいことも認められる。しかし、分子鎖の tautness を表わす F_s 値は、MD方向で低下することなく漸増するが、この現象は、この延伸方式での分子鎖の配向挙動と考え合わせて興味深い。

一方、一定幅TD一軸延伸では、フィルムの分子配向はちょうど上述のMDをTDに置き換えた、延伸方向TDに平行な一軸配向となる((A)~(G'))。このフィルムの機械的性質も同様の分子配向を考えれば了解できる。

3.4 2段逐次二軸延伸フィルム

第1段をMD方向に2倍あるいは3倍延伸した後、TD方向に延伸した2段逐次二軸延伸フィルムの複屈折は図2(c)および(d)に示したように、一軸延伸とは全く変わった挙動を示す。特に、前段2倍延伸の場合には、後段の延伸に伴って減少した複屈折が、後段2倍延伸以後で増加する傾向を示す。これは前段の延伸で一軸配向した分子鎖セグメントが延伸倍率の等しい点で一度MD, TD両方向にバランスした配向状態をとり、その後延伸倍率の増加に伴ってTD一軸配向に似た配向に移り代わることに起因すると解してよく、このことは図4の正3角図表によって一層明確に理解できる。すなわち、この場合の分子鎖セグメントは後段の延伸倍率の増加に伴い、((C)~(H))、フィルム面にわずかではあるが倒れてきて、MD×TD=2.0×2.0の延伸倍率の点(I)でMD, TD両方向への配向がバランスする傾向がある。さらに延伸が進むとフィルム面に平行な配向を増加しながら

Fig. 4. Orientation coefficients of constant-width uniaxially stretched PVC films and two-way successively biaxially stretched films. A~G; stretch ratio MD×TD=1.0×1.0~4.0×1.0, B'~G'; 1.0×1.5~1.0×4.0, H~K; 2.0×1.5~2.0×3.0, L~O; 3.0×1.5~3.0×3.0

ら、TD 方向に優先的に配向する ((J)~(K))。このように両方向への延伸倍率が等しい時に、両方向への配向もバランスすることは非晶性高分子フィルムにみられる現象で、結晶性高分子フィルムでは、結晶化など複雑な因子が加わって配向のバランス点は単に延伸倍率だけでは決定されないのは、前報⁹⁾のとおりである。

一方、前段 3 倍延伸の場合は、後段の延伸に起因する配向の乱れが前者の前段 2 倍延伸の場合よりも大きい。

すなわち、後段の低倍率延伸では、分子鎖セグメントは一旦フィルム面に立つような形で配向を乱し、((F)~(N))、その後 TD 方向へ配向しながら、フィルム面に倒れてくる。やがて後段延伸 3 倍に至って、MD と TD 両方向への配向がバランスする。また、2.0×3.0 (K) と 3.0×2.0 (M) のような全延伸倍率が等しく、前段の延伸倍率の違う点を比べてみると、(M) 点よりも (K) 点のほうが分子鎖はより一層フィルム面に平行に配向している。詳しくは後の研究で検討する。

以上のような分子配向挙動は、逐次二軸延伸フィルムの機械的性質によく反映しているが、これは図 6~9 の各(c)および(d)にみられるとおりである。なお、それぞれの配向のバランス点で、機械的性質もバランスしていることに注意されたい。この現象は、延伸フィルムの性質が分子鎖セグメントの配向のみに依存する非晶性高

Fig. 5. Orientation coefficients of simultaneously biaxially stretched PVC films. A~E; stretch ratio MD×TD=1.0×1.0~3.0×3.5

分子フィルムに特有の現象であって、微結晶も関与する結晶性高分子フィルムには見られない。また、延伸倍率 MD×TD が 2×3 と 3×2 とでは、結局 MD と TD の値を入れ代えてみれば同等となることも、上述と同様の分子鎖の配向挙動によって説明される。さらに、パランス点以降で MD, TD 共に引張強さ、ヤング率および F_0 値が増加し、伸びが減少することが認められるが、これも結晶性高分子フィルムの場合と異なった挙動である。また、第 1 段の延伸倍率の大小によってヤング率と F_0 値がかなり変化することが知られるが、この現象も第 1 段の延伸倍率の設定の重要性を示唆する。

3.5 同時二軸延伸フィルム

MD, TD 両方向を同時に同倍率延伸した場合の複屈折の挙動は、図 2 (e) にみられるとおりである。すなわち延伸に伴い ThD 方向の $\Delta\alpha$ の変化はほとんどなく、MD, TD 両方向の Δx と Δy の値が正負対称的に変化する。

これを図 5 に示されているように、三角座標に直して考察すると、延伸倍率の増加に伴い、分子鎖セグメントは面内の特定の方向に配向することなく、終始 MD, TD 両方向にバランスを保ちながら、すなわち面内ランダムのまま、ThD 方向に垂直に、換言するとフィルム面に平行に配向するが ((B)~(E))、このような挙動は第 1 報⁹⁾における結晶の配向挙動とよく類似している。

PVC の同時二軸延伸フィルムの機械的性質は、上述のような分子配向挙動から予想されるように、MD, TD およびその中間の総ての方向について差違がなく、よく

Fig. 6. Tensile strength of variously stretched PVC films. Circles, MD; points, TD. (a); uniaxially stretched films (free-width), (b); uniaxially stretched films (constant-width), (c) & (d); two-way successively biaxially stretched films, first-way stretching by MD=2X and 3X, (e); simultaneously biaxially stretched films.

Fig. 7. %Elongation at break of variously stretched PVC films.

Fig. 8. Young's modulus of variously stretched PVC films.

バランスした性質をもたらしている。これを図 6~9 の各(e)に示す。ここで、どちらも分子鎖がかなりよく伸張されているが、同時二軸延伸フィルムと配向挙動が上述のように異なる逐次二軸延伸フィルムとを同倍率、た

Fig. 9. F_g value of variously stretched PVC films.

たとえば MD×TD=3×3 について対比してみよう。この場合、前者のほうが優れた機械的性質をもつことは図から明らかである。また、配向挙動の相違以外に、それに伴う分子鎖の伸張程度に相違があると解される低延伸倍率、たとえば MD×TD=2×2 の場合についても、前者の機械的性質が後者のそれにまじり、ここでも同時二軸延伸の有利さと、その方式で得られたフィルムの優秀性が知られる。

4. 結 語

以上を総括すると、PVC 非晶性高分子の各種延伸フィルムの分子配向挙動もまた、第1報⁹⁾で図解して結論づけたポリプロピレン結晶性高分子フィルムの場合と同様である。ただし本報では、その配向挙動をより一層定量的に検討し得たわけであり、それだけに機械的性質との関連性も明確になった。

なかでも特記すべき事項は、次のようである。

(1) 自由幅一軸延伸フィルムと一定幅一軸延伸フィルムの分子鎖セグメントは、いずれも一応同様に延伸方向に平行に一軸配向する。ただし、後者は TD 方向の収縮に抵抗する応力が影響して二軸の配向の傾向を示すが前者にはその傾向は全くない。この相違が各機械的性質を特徴づけている。

(2) 逐次二軸延伸フィルムの分子配向は、前段の延伸方向への一軸配向から後段の延伸に移った際に一旦配向が乱れ、バランス点を経て、それ以降は後段の延伸方向に再配向する。この場合、バランス点は2方向の延伸倍率が等しい時に機械的性質もまた等しいという非晶性高分子フィルム特有の挙動を示す。この現象は、このようなフィルムの機械的性質が分子鎖セグメントの配向のみに依存していることを推定させる。

(3) 逐次二軸延伸においては、第1段の延伸倍率の設定が重要であるとともに、第2段のバランス点以降の延伸によって付与される機械的性質は、他の結晶性高分子フィルムの場合とは異なった効果をもたらす。

(4) 同時二軸延伸フィルムでは、分子鎖セグメントはフィルム面に平行に、面内でランダムに配向する。また、延伸倍率の如何を問わず、任意の方向にバランスのとれた優れた機械的性質をもたらす。従って、非晶性高分子フィルムの延伸において、同時二軸延伸法は最も優れた、またバランスのとれた延伸フィルムを作製するのに最も有利な方法と考えてよからう。

[付 記]

本研究を行なうに当り、種々ご指導を頂いた京都大学工学部河合弘迪教授、高原弘和氏およびご協力下さった京都工芸繊維大学繊維学部清造剛助教授はじめ同研究室の諸氏に感謝します。

なお、本研究の一部は昭和 42 年 4 月および昭和 43 年 3 月の日本化学会年会 (第 20 年会および第 21 年会) において講演発表した。

文 献

- 1) R. S. Stein ; *J. Polymer Sci.*, **24**, 383 (1957)

- 2) H. Kawai, H. Takahara et al. ; *J. Polymer Sci.*, A-2, **6**, 197 (1968)
3) 今村力造, 松本喜代一, 貴村 且 ; 織学誌, **24**, 277 (1968)
4) 松本喜代一, 板越利紀, 今村力造 ; 織学誌, **25**, 272 (1970)
5) C. R. Desper et al. ; *J. Appl. Phys.*, **37**, 3990 (1966)
6) 高分子実験学講座, **4**, 108 (1959), 共立出版
7) プラスチックスの成形加工(高分子協会) **5**(1964) など
8) C. J. Heffelfinger, P. G. Schmidt ; *J. Appl. Polymer Sci.*, **9**, 2661 (1965)
9) 今村力造, 松本喜代一ら ; 第 18 回高分子年次大会講演発表 (昭 44. 5) 京都
松本喜代一, 石井浩一, 今村力造 ; 織学誌 (投稿中 No. 2934)
10) R. D. Andrews, Y. Kazama ; *J. Appl. Phys.*, **39**, 4891 (1968)