(昭和47年11月17日受理)

ポリ塩化ビニルフィルムの二軸延伸に伴う 動的粘弾性の変化*

京都工芸繊維大学繊維学部 松本喜代一・前田 真
今村力造**

CHANGES OF DYNAMIC VISCOELASTIC PROPERTIES OF THE BIAXIALLY STRETCHED POLYVINYLCHLORIDE FILMS*

By Kiyochi Matsumoto, Makoto Maeda and Rikizō Imamura**

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

The effects of molecular orientation on the dynamic viscoelastic properties of the biaxially stretched polyvinylchloride films were investigated. The specimens were prepared by stretching of T-die extruded films to various ratio by different methods at 95°C at a rate of 400%/min in a circulating hot-air bath. The stretching methods of films were uniaxial with the free or constant width, two-way successively biaxial and simultaneously biaxial stretching.

The temperature dependence of $\tan \delta$, dynamic modulus E' and dynamic loss E'' , of the stretched films were measured at 100 Hz by a Viscoelastic Junior Spectrometer.

The following results were obtained:

(1) The stretched films by different process show changes of characteristic dynamic viscoelastic properties due to the orientation.

(2) The peak values of $\tan \delta$, E' and E'' along the stretching direction (MD) were higher than those along the transverse direction (TD) for the uniaxially stretched films. These tendency is observed also in the two-way successively biaxially stretched films. However, the values along MD and TD are equal when the films is biaxially stretched in equal extent along MD and TD. This is same for all stretch ratios in the case of the simultaneous biaxial stretching.

(3) The molecular chain in uniaxially and biaxially stretched films seem to be similarly extended, which is different from the crystalline polymer films.

(4) The temperature of $\tan \delta_{\max}$ which corresponds to the glass transition changes depending on the stretching conditions. This is due to the fact that the temperature depends not only on the degree of orientation but on the orientation mode and the orientation direction.

(Received November 17, 1972)

1. 緒 言

われわれの一連の高分子フィルムの二軸延伸に関する研究のうち、既報¹⁾においては、高結晶性高分子であるポリプロピレン(以下PPと略)延伸フィルムに関して、延伸方式や延伸倍率の異なる各種延伸に伴う配向性および結晶性などの動的粘弾性に及ぼす影響について、系統的に検討した。なかでも、機械的性質に大きく影響し、かつ、微細構造の相違をより一層敏感に反映する α 吸収

と α_c 吸収について、機械的性質²⁾や分子配向³⁾の変化と対応させて比較検討した。

本研究は、一連の研究のうち、非晶性高分子としてポリ塩化ビニル(以下PVCと略)フィルムを供試して、一軸および二軸延伸に伴い発現する各種の分子配向をもつ延伸フィルムについて、動的粘弾性を測定し、その変化を既報⁴⁾の分子配向や機械的性質の変化と対応させて、その関連性を検討することを目的として行なった。

PVC延伸フィルムについて、その分子配向と動的粘弾性との関係を検討する場合に最も興味のあるのは、 $E''_{\max}$ と $\tan \delta_{\max}$ の挙動である。 $E''_{\max}$ はその物理的意味より分子鎖の移動量とそのマッサ力との積に関するものと考えられるので、分子配向と密接な関係にある。フィルムを延伸した場合には、分子配向によって分子鎖運動の易動性が制限され、マッサ力が増大すると考

*この報文を「フィルムの二軸延伸に関する研究(第13報), Studies on the Biaxial Stretching of Films. (part 13)」とする。

**現在の所属: 京都大学農学部(京都市左京区北白川追分町) Present address: Faculty of Agriculture, Kyoto University, Sakyo-ku, Kyoto, Japan).

えられ、 $E''_{\max}$ の値はこれらの兼ね合いによって変化することが知られている⁶⁾。また、分子配向に伴って、 $E'_{\max}$ や $\tan \delta_{\max}$ の温度位置が高温側へシフトするが、これは配向による分子間力の増大に伴い、分子鎖の熱運動により大きいエネルギーを必要とするためであることもよく知られている⁶⁾。それゆえに、これらの値は、フィルム内での分子鎖の緊張や拘束の状態と密接に関連しているであろうことが推測される。したがって、PVC フィルムの一軸および二軸の各種延伸に伴う動的粘弾性の異方性を検討することは、興味をもたれよう。

2. 実験法

2.1 試料、延伸装置および延伸条件

既報^{4,6)}と同一の試料を用い、同じ乾熱法二軸延伸装置によって、同一条件下で各種延伸方式（自由幅一軸、一定幅一軸、2段逐次二軸および同時二軸の各延伸）で延伸した。延伸条件は、予熱95℃、10 min 以上、延伸95℃、400%/min、後熱処理をしないで、固定状態のまま可及的速やかに40℃以下まで強制空冷することを基準操作とした⁶⁾。

2.2 測定法

- (1) 延伸倍率の測定：縦方向（MD）、横方向（TD）に等間隔に線を印してゲージマークとしその間隔の拡がりから実測した。
- (2) 厚さの測定：60 μ 以下の試料は1/1,000 mm 目盛のミニメータ、60 μ 以下の試料は1/100 mm 目盛の厚み計によって計測した。
- (3) 動的粘弾性：前報¹⁾と同様に、粘弾性ジュニアスペクトロメータを用い、周波数100 Hz、測定温度範囲-10℃～約130℃、昇温速度1.5～2.0℃/min、試料寸法10 mm × 4 mm の条件で、各測定ごとに約1～2%の静的ひずみを与えて、試料を緊張させて測定した。

3. 実験結果と考察

PVC フィルムの延伸に伴う動的粘弾性（ $\tan \delta$ 、動的弾性率 E' および動的損失 E'' ）の温度依存性の変化を、各延伸方式ごとに考察する。

3.1 未延伸フィルム

図1に、無配向未延伸PVCフィルムの $\tan \delta$ 、 E' および E'' の温度特性曲線を示す。この場合、MD方向、TD方向および45°方向についてのこれらの値はいずれも等しい。120℃付近の $\tan \delta$ の吸収は、 α_a 吸収と呼ばれており、ガラス転移に対応する。以下の各種延伸フィルムについては、この α_a 吸収に注目して検討する。 E' は、室温付近での 3×10^{10} dyne/cm²から昇温に伴いわずかに低下しながら、やがて80℃付近で急激に低下しはじめ

Fig.1 $\tan \delta$, dynamic modulus E' , and dynamic loss E'' as a function of temperature for unstretched polyvinyl chloride film, (at 100 Hz)

て、110～115℃付近で変曲点を示し、125℃では 3×10^8 dyne/cm²となり、軟いゴム状態へと変化する。この E' の転移領域での急激な低下は無定形高分子の特徴であることがよく知られている。また E'' は95℃付近にわずかな吸収を示すが、この $E''_{\max}$ は角谷ら⁷⁾の110 Hzでの結果（100℃付近）とよく一致している。この $E''_{\max}$ の値や温度についても注目し、延伸に伴う分子配向の変化と関連づけて下記に検討する。

3.2 自由幅一軸延伸フィルム

図を省略するが、自由幅一軸延伸に伴うPVCフィルムの $\tan \delta$ 、 E' および E'' の温度特性曲線は、いずれも全延伸倍率にわたってTD方向の値よりもMD方向の値のほうが高いような動的粘弾性の異方性を示す。 $\tan \delta$ のピーク温度は、MD方向については、延伸に伴いわずかに高温側へシフトし、かつブロードになるが、このことは、自由幅一軸延伸に伴いMD方向へ分子鎖が緊張し拘束されることを示唆する。

一方、TD方向については、測定時の静的ひずみ（約1～2%）を付与するわずかな静的力によってさえも、高温では急激な応力緩和が起り、測定不可能となる。

E' はMD方向では延伸に伴い全体的に高い値を示し、転移領域での下降勾配も緩くなるが、TD方向では延伸に伴う著しい相違は認められない。自由幅一軸延伸に伴う20℃での E' の値の変化は、図2（Uf）に示すように、

Fig.2 Dynamic modulus of stretched polyvinylchloride films as a function of the stretch ratio at 20°C.

Uf: uniaxially stretched with free width, Uc: uniaxially stretched with constant width, TB-2: stretched successively biaxially in two-way, (MD=2.0x), TB-3: stretched successively biaxially in two-way, (MD=3.0x), and SB: stretched simultaneously biaxially. ○MD, ●TD, ●MD and TD.

既報の静的ヤング率の変化¹⁾とよく対応している。一方、 E' は、MD方向では延伸に伴い全般に増加し、 E'_{max} が漸次不明瞭になるのに反して、TD方向では E' 全般の値が減少するが、 E'_{max} が漸次明瞭になってくる。

3.3 一定幅一軸延伸フィルム

図を省略するが、一定幅一軸延伸に伴うPVCフィルムの $\tan \delta$ 、 E' および E'' の温度特性曲線において、MD方向については、いずれの曲線も上述の自由幅一軸延伸フィルムの場合とほぼ類似しており、同様な挙動を示唆する。ただし、 $\tan \delta$ のピーク温度は、延伸に伴って自由幅一軸延伸フィルムのように大きく変わらない。

一方、このフィルムのTD方向については、分子鎖が自由幅一軸延伸フィルムのような一軸円筒対称配向に基づいた横方向が等方性⁸⁾ではなく、二軸的配向¹⁾をとるので、動的粘弾性は自由幅一軸延伸フィルムの場合とは異なってくる。

E' に関する曲線は、全延伸領域においてTD方向についてはほとんど変わらないが、ガラス領域での E' の値は延伸に伴って若干低下する。この現象は、この方式での延伸に伴う粘弾性への分子配向効果が、TD方向へは弾性的にはほとんど現われないので、粘性的にのみ発現していることを示唆している。(図2(Uc)参照)

3.4 2段逐次二軸延伸フィルム

前段2倍および3倍延伸の2段逐次二軸延伸PVCフィルムのMD、TD両方向についての $\tan \delta$ 、 E' および E'' の温度特性曲線は、いずれも前段の延伸倍率の相違による変化を明確に示している。すなわち、図3~6は、これらの曲線を示す。20°Cにおける E' 、 $\tan \delta_{max}$ お

Fig.3 $\tan \delta$ vs. temperature for two-way successively biaxially stretched polyvinylchloride films, the first stretching is 2.0x along MD. (a) MD, (b) TD, ○2.0x1.5, □2.0x2.0, ●2.0x2.5, ●2.0x3.0.

よび $E''_{\max}$ について、それぞれ延伸倍率に関して図示すると、図 2, 7, 8 の各 TB-2 および TB-3 のように変化する。いずれの曲線においても、MD 方向についての曲線と TD 方向についての曲線が、MD, TD 両方向の同一延伸倍率で交差する。これは既報¹⁾の PP 2 段逐次二軸延伸フィルムの場合と相違する。このように、2 段逐次二軸延伸において前段の MD 延伸倍率の大きさにかかわらず、後段 TD 延伸倍率が等しいところで、これらの値がバランスすることは、非晶性 PVC フィルム

の特徴であろう。この結果は、2 段逐次二軸延伸中における分子鎖の配向方向の変化⁴⁾や静的機械的性質の変化⁴⁾ともよく対応している。

また、2 段逐次二軸延伸に伴う α_a 吸収による $\tan \delta$ ピークは、前述の一軸延伸フィルム (MD 方向) の吸収位置と同程度に高温側へシフトしており、両者間の分子鎖セグメントの拘束状態の類似性を示唆し、既報の分子鎖の緊張性を表わす F_s 値⁴⁾と対応している。この傾向はまた、TD 方向の E' の α_a の吸収の値が一層ブロード

Fig. 4 $\tan \delta$ vs. temperature for two-way successively biaxially stretched polyvinylchloride films, the first stretching is 3.0x along MD. (a) MD, (b) TD. $\odot$ 3.0 x 1.5, $\square$ 3.0 x 2.0, $\bullet$ 3.0 x 2.5, $\bullet$ 3.0 x 3.0.

Fig. 5 E' and E'' vs. temperature for two-way successively biaxially stretched polyvinylchloride films, the first stretching is 2.0x along MD. (a) MD, (b) TD. The symbols are the same as those in Fig. 3.

になることから示唆される⁹⁾。

3.5 同時二軸延伸フィルム

PVC 同時二軸延伸フィルムの MD, TD 両方向についての $\tan \delta$ の温度特性曲線と、同じく E' , E'' の曲線を図 9, 10 に示す。いずれの図についても、各延伸倍率で

それぞれ MD 方向の曲線と TD 方向の曲線とはよく一致しており、図に示していないが 45° 方向の曲線もまた等しい。したがって、この同時二軸延伸フィルムの動的粘弾性に関してもまた、機械的性質や光学的性質⁴⁾と同様に、全延伸過程において常によくバランス、すなわち、

Fig.6 E' and E'' vs. temperature for two-way successively biaxially stretched polyvinylchloride films, the first stretching is 3.0x along MD. (a) MD, (b) TD. The symbols are the same as those in Fig.4.

Fig.7 $\tan \delta_{\max}$ of stretched polyvinylchloride films as a function of the stretch ratio. Uf, Uc, TB-2, TB-3 and SB are the same as those in Fig.2.

Fig.8 $E''_{\max}$ of stretched polyvinylchloride films as a function of the stretch ratio. Uf, Uc, TB-2, TB-3 and SB are the same as those in Fig.2.

フィルム面内で等方性であることを示している。

さらに、同時二軸延伸フィルムとバランスした2段逐次二軸延伸フィルムとの動的力学的性質はほとんど等しいことが、例えば図2~4のSBとTB-2, TB-3の値からわかる。ただし、両延伸法のフィルム内の分子鎖の緊張と拘束の状態は、 $\tan\delta$ ピークの形状や $E''_{\max}$ の値から示唆されるように、同時延伸法によるよりも逐次延伸法によるほうが、より強く緊張、拘束されているようである。

3.6 $E''_{\max}$ と分子配向

PP延伸フィルムの場合¹⁾と同様に、PVC延伸フィルムについても、 $E''_{\max}$ と複屈折測定から求めた全分子配向係数⁴⁾——配向度 $f_\phi = (3\overline{\cos^2\phi} - 1)/2$ との関係を図示すると、図11のようである。* ここでMD方向

* ここで、全分子配向度は、既報¹⁾の第1表に記載の値のうち、フィルム面内に限定して検討しているゆえに、MDおよびTD両方向に関する全分子配向係数 $\overline{\cos^2\phi_z}$ および $\overline{\cos^2\phi_y}$ の値を用いて、それぞれについて $f_\phi = (3\overline{\cos^2\phi} - 1)/2$ より算出した配向度(f_ϕ)をパーセントで表わした。

Fig.9 $\tan\delta$ vs. temperature for simultaneously biaxially polyvinylchloride films, MD=TD. (a) MD, (b) TD.

○1.5 x 1.5, ⊙2.0 x 2.0, ◐2.5 x 2.5, ●3.0 x 3.0

Fig.10 E' and E'' vs. temperature for simultaneously biaxially stretched polyvinylchloride films, MD=TD. (a) MD, (b) TD. The symbols are the same as those in Fig. 9.

Fig.11 Dynamic loss maximum $E''_{\max}$ vs. degree of total orientation for stretched polyvinylchloride films. $\circ$ MD, $\bullet$ TD, $\bullet$ MD and TD. Uf, Uc, TB-2, TB-3 and SB are the same as those in Fig.2.

の配向を正, TD 方向の配向を負として表わす。同時二軸延伸フィルムを除いて、いずれの延伸フィルムも配向度の増加に伴い $E''_{\max}$ の値は、MD 方向で直線的に増加し、TD 方向で減少して、近似的に MD, TD 両方向について連続した 1 本の直線関係になることが認められる。この結果から、同時二軸延伸フィルムを除いて、非晶性高分子の PVC 一軸および逐次二軸延伸フィルムでは、延伸に伴う分子鎖の延伸方向への配向の増大によって、分子鎖の易動性に必要なエネルギーが大きくなると考えられる。一方、延伸方向に直角な方向では、そのエネルギーは減少すると考えられる。

また、同時二軸延伸フィルムでは、面内ランダム配向⁴⁾の影響を受けて、 $E''_{\max}$ の値は高延伸領域まででわずかに上昇するか、あるいはほとんど変わらないとみなすことができ、したがって分子鎖の易動性に必要なエネルギーもほとんど変わらないと考えられる。

3.7 配向に伴うガラス転移温度の変化

$\tan \delta_{\max}$ 温度あるいは $E''_{\max}$ 温度は、動的測定によるガラス転移温度に対応し、分子構造や分子間力と密接な関係があるが、これは、配向試料についてはその配向様式、配向方向および配向度に依存する⁴⁾。すなわち、延伸に伴い配向した分子鎖は強く凝集した状態になるた

Fig.12 Temperature of $E''_{\max}$ vs. degree of total orientation for stretched polyvinylchloride films. $\circ$ MD, $\bullet$ TD, $\bullet$ MD and TD. Uf, Uc, TB-2, TB-3, and SB are the same as those in Fig.2.

め、分子間力が増大して、より大きな熱運動をするために高エネルギーを必要とするゆえに、 $E''_{\max}$ あるいは $\tan \delta_{\max}$ の温度が上昇すると考えられる。図 12 に示すように、 $E''_{\max}$ の温度と全分子配向度との間には、直線関係が成り立つ。いずれの場合も延伸方向で上昇し、それと直角方向では減少する。ただし、同時二軸延伸フィルムでは、MD, TD 両方向が延伸方向であるため、分子鎖の面配向性⁴⁾に起因して、両方向の $E''_{\max}$ の値がともに上昇する。また、一定幅一軸延伸フィルムについても、TD 方向の値は自由幅一軸延伸フィルムの場合と異なり、上昇するが、これもまた一定幅一軸延伸による分子鎖の面配向性⁴⁾に起因するためと考えられる。

4. 結 語

上述の PVC フィルムの各種延伸に伴う動的粘弾性の変化についてまとめると、次のようである。

(1) $\tan \delta$ の温度特性曲線において、ガラス転移に基づく 120°C 付近のピーク値は、無配向未延伸フィルムおよび同時二軸延伸した面内等方性フィルムを除いて、他の一軸および逐次二軸延伸フィルムでは、同一の延伸方式および延伸倍率で、その優先的な配向方向⁴⁾のほうがそれと直角方向よりも大である。

また、そのピーク温度は、一軸延伸フィルムよりも二軸延伸フィルムのほうがわずかに高温側へシフトするが、その形状はいずれもわずかにブロードであって、両者間

の分子鎖セグメントの緊張や拘束の程度には、大きな相違がないことを示唆する。これは結晶性高分子のPP延伸フィルムの場合¹⁾と異なる。

(2) 延伸に伴う20℃における E' の変化は、いずれの延伸方式についても、低延伸倍率での特異現象を除けば、静的ヤング率の結果⁴⁾とよく対応している。なお、一定幅一軸延伸フィルムのTD方向の E' の値は延伸に伴い変化しない。

(3) 動的粘弾性の測定によってみられた諸現象のうち、 $E'_{\max}$ を全分子配向度の変化と関連づけて検討すると、興味ある相互関係が認められる。また、動的測定によるガラス転移温度についても、全分子配向度との間に簡単な相互関係が成り立つ。これは配向様式や配向方式により異なる。

〔付記〕 本研究を行なうに当り、種々協力、ご討論くださった京都大学工学部河合弘迪教授、京都工芸繊維大学繊維学部内海暢生教授、清造剛助教授はじめ同研究

室の諸氏に感謝します。

文 献

- 1) 松本喜代一, 中川皓通, 今村力造; 織学誌, **27**, 57 (1971)
- 2) 松本喜代一, 佐藤浩三, 石井浩一, 今村力造; 同上 **26**, 537 (1970)
- 3) 松本喜代一, 石井浩一, 木村和三郎, 今村力造; 同上, **27**, 49 (1971)
- 4) 松本喜代一, 宇都宮成夫, 今村力造; 同上, **26**, 303 (1970)
- 5) 高柳素夫; 材料試験, **11**, 320 (1962) など.
- 6) 松本喜代一, 板越利紀, 今村力造; 織学誌, **26**, 272 (1970)
- 7) H. Kakutani, M. Asahina; *J. Polymer Sci.*, **A-2**, **5**, 1473 (1969)
- 8) Z. H. Stachurski, I. M. Ward; *J. Macromol. Sci.-phys.*, **B3**(3), 445 (1969)
- 9) A. B. Thompson, D. W. Woods; *Trans. Faraday Soc.*, **52**, 1383 (1956)