一軸延伸により熱成形したポリ塩化ビニル板の最適強度の検討[†]

塚本 晃久^{*} 南 齋 征 夫^{**}

An Experimental Approach to the Optimum Strength of Polyvinyl-Chloride (PVC) Sheet Thermoformed by Uniaxial Stretching

by

Akihisa TSUKAMOTO^{*} and Yukuo NANZAI^{**}

Optimum strength of polyvinyl-chloride (PVC) sheet thermoformed by uniaxial stretching was studied by mechanical test, thermally stimulated deformation recovery and structural observation using polarized light. In spite of tensile stress evolution during rapid cooling of thermoformed sheets, their deformation recovery behavior at reheating showed no evidence of storage of strain energy probably lessening static strength of thermoformed sheets. Sheets thermoformed at 100°C had quite high ductility presumably due to the peculiar crystalline structure still left in PVC after thermoforming. Sheets thermoformed at 130°C showed much less ductility and was found to have no crystalline structure.

Key words: Polyvinyl-Chloride (PVC), Uniaxial thermoforming, Optimum strength, Ductility, Toughness, Thermally stimulated deformation recovery, Crystalline structure

1 緒 言

熱成形法は比較的容易に成形品を得ることができる加工法であるために、古くからプラスチック成形の分野において広く用いられている。最近では寸法精度が要求される大形製品の製作にも熱成形が用いられるようになってきているとともに、成形品の耐久性や強度についても、省資源化の促進と呼应しながら、より高い性能が要求されるようになってきた。この要求を満たすためには、成形品の力学特性を理想的な力学特性にさらに大きく近づけることが必要である。

ところで、熱成形品の理想的な力学特性は成形前の素材の力学特性から必ずしも直接的に推測できるものではない。なぜならば、熱成形の際には、変形を与えた後に変形を拘束し急冷固化させるプロセスがあり、成形品にはこのプロセスの履歴の影響が残ったままになっているからである。

そこで著者らは、急冷固化の際の張力発生の様子と力学特性に対するその影響、すぐれた製品を得るための熱成形条件などを明らかにするために、前報^{1), 2)}ではポリメタクリル酸メチル (PMMA) を用い、一軸延伸による熱成形品の機械的強度を調べ、高分子構造や表面性状の観点から検討を行なった。

今回は、機械的特性が良いと言われる高分子材料の一つであるポリ塩化ビニル (PVC) を試料とし、優れた力学特性を付与するための成形条件を探索する初期研究として、一軸延伸による熱成形の際の成形条件と成形品の機械的特性の関係について調べた。

2 実 験

2・1 試料および熱成形

試料には市販の厚さ 2mm の PVC シート (協同プラスチック社製 KP プレート) を用いた。試料の線形緩和弾性率の温度依存性から求めたガラス転移温度 T_g は 65°C である。素材の熱処理は温度 80°C の下で 2 時間保持した後、室温まで徐々に冷却することによって行なった。熱処理後、偏向板を用いて試料の観察を行なったところ、PVC 独特の粗い網目状の結晶構造が見られた。

本実験では一軸延伸によって熱成形した後の板から延伸方向に対して直交方向にも引張試験片を切り出すために、Fig. 1 に示すように熱成形前の未変形状態の板の大きさを幅 100mm、長さ 90mm とした。この板の長さ方向の両端からそれぞれ 20mm ずつを締め付け金具でつかみ、成形部は長さ 50mm、幅 100mm とした。この状態で成形温度に加熱し、長さ方向に一軸延伸により熱成形を加えた。

熱成形はコンピュータ計測制御式試験機 (島津製作所製オートグラフ AG-10TD) により等速一軸延伸によって行なった。この熱成形時の温度 T_{form} として 80°C、100°C および 130°C を選び、 $T_{form} = 80^\circ\text{C}$ および 100°C については伸び比 $\lambda = 1.5, 2.0$ および 2.5 、 $T_{form} = 130^\circ\text{C}$ については $\lambda = 1.5, 1.7$ および 2.0 の変形を 50mm/min の変形速度により加えた。ただし、 λ は熱成形過程において延伸方向に与えた変形量と熱成形前の締め付け金具間の距離から求めた値である。なお、 $T_{form} = 130^\circ\text{C}$ において $\lambda = 2$ 以上の変形を与えようと試みたが、この λ 以上の変形を

[†] 原稿受理 平成 12 年 3 月 10 日 Received Mar. 10, 2000

^{*} 正 会 員 大阪府立工業高等専門学校システム制御工学科 〒572-8572 寝屋川市幸町, Dept. of Systems and control Eng., Osaka Prefectural College of Technology, Saiwai-cho, Neyagawa, 572-8572

^{**} 正 会 員 大阪市立大学工学部機械工学科 〒558-8585 大阪市住吉区杉本, Dept. of Mech. Eng., Osaka City Univ., Sumiyoshi-ku, Osaka, 558-8585

Fig. 1. Dimensions of a PVC sheet specimen with square mesh.

与えると延伸過程でシートが中央部から切断したために成形板を作製することができなかった。

熱成形により λ の伸びを加えた後およそ 10s 間応力緩和させた。その後変形を拘束したまま PVC 板に 3 分間強制的に室温の空気を当て、ガラス転移温度以下の温度にまで急冷した。

2・2 静的強度の測定

熱成形板から引張試験片を作成するために、プラスチックカッターを用いて延伸方向およびその方向と直交する方向に試験片を切り出した（以降、延伸方向を L 方向、延伸方向と直交する方向を T 方向と呼ぶ）。試験片の幅は 20mm とした。その後、切り出した際の傷を除去するために、断面を 2000 番のサンドペーパーを用いて手仕上げした。さらに、切り出した引張試験片に延伸破壊試験用の金属製のつかみ具をエポキシ系接着剤により接着した。なお、つかみ具間距離は 30mm とした。

L 方向および T 方向の引張試験片の静的強度を調べるため、前述の引張試験機を用いて、つかみ具間の引張試験片の試験部が破断するまで等速一軸延伸することによって静的強度のデータを採取した。破壊試験条件は、温度 35℃ のもとで、延伸速度を 30mm/min とした。

2・3 加熱変形回復測定

加熱変形回復測定は塑性変形プラスチックのひずみエネルギーの蓄積状態を検証するのに有効な実験であることが吉岡ら³⁾、Oleynik⁴⁾、Adams ら⁵⁾ および Kung ら⁶⁾ によって数種のプラスチックについて既に報告されている。吉岡ら³⁾ は、塑性変形 PMMA 試験片の加熱変形回復現象と試験片の機械的強度の関係について調べ、 T_g よりも低温側において顕著な変形回復が見れる場合には、変形試験片にその破断強度を低下させるひずみが蓄えられていると考えてよいことを示した。今回の研究では、PVC が部分結晶性高分子⁷⁾ であるために、加熱変形回復測定を行なうことにより、成形された PVC 板の非晶領域におけるひずみの蓄積状態をモニターすることができると考えた。

本測定には、プログラム温度調節器、温度チャンバー、

およびレーザー式非接触変位計を組み合わせた自作の装置を用いた。この装置を用いて、L 方向および T 方向の引張試験片を昇温速度 1K/min で 30℃ から 135℃ まで等速で加熱し、このときの変形回復を非接触レーザー変位計により測定した。

3 結 果

3・1 急冷過程における引張応力の変化

Fig. 2 (a) は、PVC 板を $T_{form} = 80^\circ\text{C}$ のもとで熱成形させ、その後約 10s 間同じ温度で変形を保持させた後、変

(a) $T_{form} = 80^\circ\text{C}$.

(b) $T_{form} = 100^\circ\text{C}$.

(c) $T_{form} = 130^\circ\text{C}$.

Fig. 2. Development of tensile stresses in stretched and unstretched PVC sheets during quenching process.

形を固定したまま3分間急冷させる過程で発生した引張応力 σ の時間変化を、 λ をパラメータとして示したものである。なお、この図の縦軸 σ は、成形前の板の体積が熱成形過程で変化せず、かつ板に均一に変形が加わったと仮定して計算した“見かけ上の真応力”である。いずれの λ の場合にも、およそ冷却時間が30sまでは成形板の温度が T_g よりも高いため応力緩和により応力は徐々に低下し、その後さらにPVC板を冷却させると応力は上昇に転じた。 λ を変えたときの応力曲線の変化については、 λ の大きい方が応力は相対的に高くなった。比較のために、急冷時の熱収縮のみにより発生する応力の変化も測定した(図中のUnstretched曲線)。その応力の変化を見ると、冷却時間がおよそ30sまでは応力の上昇は見られなかったが、これ以降に応力上昇が始まることがわかる。熱成形PVCシートおよび未変形シートの応力上昇の傾きがほぼ同じであることから、熱成形PVCシートの冷却過程の応力上昇は冷却による素材PVCの熱収縮によるものであることがわかる。

Fig. 2 (b)に $T_{form} = 100^\circ\text{C}$ の場合、Fig. 2 (c)に $T_{form} = 130^\circ\text{C}$ のときの冷却時の応力変化を示した。応力の値は $T_{form} = 80^\circ\text{C}$ の場合と比べて相対的に低いが、いずれの場合も3分間の冷却の間に熱収縮による応力の上昇が見られた。

3・2 熱成形板の残留変形

熱成形板の2次元変形状態を調べるために、Fig. 1に示すように油性インキペンで5mm幅で格子状に区切ったPVC板を用意し、熱成形させた。この図の中でPVC板のL方向の格子間距離A～D、およびT方向の $T_{form} = 80^\circ\text{C}$ における格子間距離a～dの熱成形での変化をFig. 3に示した。この図の縦軸 ε_{loc} は、熱成形後の格子間距離 δ_{loc} と未変形状態での格子間距離 δ_0 を用いて $\varepsilon_{loc} = (\delta_{loc} - \delta_0)/\delta_0$ で与えられる。なおT方向の ε_{loc} が負の値になっているのは、T方向に試験片が収縮したことを示している。L方向の場合、 $\lambda = 2$ までの勾配は、ほぼ1であった。これより大きい λ においては、勾配は1より小さくなった。この結果は、延伸の際にシートが締め付

Fig. 3. Relationship between local strain ε_{loc} and macroscopic elongation ratio λ (A～D: Longitudinal direction. a～d: Transverse direction. $T_{form} = 80^\circ\text{C}$). Symbols $\times$ denote lateral contraction strain ε_{loc} for an imaginary case of uniform deformation in simple tension.

け金具を用いて固定しているにもかかわらず滑ってしまったために、試験機によって与えた変形をすべてシートの試験部に与えられなかったことを示している。

熱成形による幅方向の変形を検討するために、T方向および厚さ方向に拘束が無く、かつシートが体積一定で一樣に変形したと仮定したときのT方向の ε_{loc} の計算値を $\times$ 印と二点鎖線で示した。なおこの計算値は、試料の体積が熱成形によって変化しないものとして求めた。いずれの場合も ε_{loc} の測定値は計算値と比べ低い値を示した。さらに詳しく見ると計算値と測定値の差は $\lambda = 2.0$ までは大きくなっているが、これより λ が大きくなってもそれらの差はほぼ一定であった。同様の傾向が $T_{form} = 100^\circ\text{C}$ および 130°C においても現れた。これらの結果は熱成形過程でPVCシートにはT方向にも引張の応力がかかったことを示している。

3・3 熱成形板の加熱変形回復

Fig. 4は $T_{form} = 80^\circ\text{C}$ において λ まで延伸した熱成形板を加熱変形回復させたときの結果を示している。ここで縦軸の v_h は温度上昇に伴う変形回復量の差分であり、 $v_h = \Delta s(T)/\Delta T$ によって定義される。なお、 $s(T)$ は等速加熱した際、温度 T において回復している変形回復量である。ただしT方向の変形回復曲線が v_h の負の領域にあるのは、加熱の過程で熱成形板が成形方向に対して直交する方向に伸びたことを示している。

$T_{form} = 80^\circ\text{C}$ におけるL方向の加熱変形回復曲線(v_h の正の領域に現れている曲線)を見ると、いずれの λ においても、変形回復は T_g よりも若干低温側から始まり、 T_g 付近において一つのピークが現れることがわかる。つまり、 T_g より低温側に顕著な変形回復は認められない。次にT方向の加熱変形回復曲線(v_h の負の領域に現れている曲線)については、熱成形方向の変形回復曲線と同様にいずれの λ においても変形回復は T_g よりも若干低温側から始まり、 T_g 付近に一つの負のピークが現れ、 T_g より低温側には顕著な変形回復が存在しない。同様の傾向が $T_{form} = 100^\circ\text{C}$ についても見られた。なお、成形過程において加えられた変形は、 $T_{form} = 80^\circ\text{C}$ および 100°C の場

Fig. 4. Deformation recovery curves at heating for thermoformed PVC sheets. (Upper: Longitudinal direction. Lower: Transverse direction.)

合、加熱変形回復実験の過程においてほぼ全て回復した。 $T_{form} = 130^{\circ}\text{C}$ についても加熱変形回復測定を試みたが、この場合には変形回復現象そのものが全く見られなかった。以上のように、本実験に用いた熱成形 PVC 板については、 T_g 以下の温度において明確な変形回復現象が見られなかったことから、成形品はその強度に影響を及ぼすと考えられるひずみを蓄えていないことが示唆された。

(a) $T_{form} = 80^{\circ}\text{C}$.

(b) $T_{form} = 100^{\circ}\text{C}$.

(c) $T_{form} = 130^{\circ}\text{C}$.

Fig. 5. Stress-strain curves for unstretched PVC sheets and thermoformed ones in their longitudinal direction obtained at 35°C with a tensile rate of 30mm/min .

3・4 熱成形試験片の静的強度

Fig. 5 (a) には、 $T_{form} = 80^{\circ}\text{C}$ で熱成形した PVC 板の L 方向試験片および未変形試験片についてそれらの静的破壊特性を測定した結果を示した。なお未変形試験片と成形試験片の熱履歴を揃えるために、未変形試験片はその温度をいったん 80°C まで上げ、その後急冷した。この図の縦軸 σ および横軸 ϵ は破壊試験前のつかみ具間距離 30mm および延伸破壊試験前の試験片の幅および厚さを基準にして求めた公称応力および公称ひずみであり、図中の各種のマークは試験片が破断した点を示している。未変形試験片は、およそ $\epsilon = 0.05$ において降伏を示した後に $\epsilon = 0.2$ 付近で破断した。成形試験片を L 方向に破断するまで延伸した場合、いずれの λ の場合でも、 $\epsilon = 0.05$ 付近で降伏点を示し、降伏応力は λ の増加とともに高くなった。降伏ひずみは λ に依存せずほぼ同じ値であった。破断点に注目してみると、破断応力は λ の増加とともに高くなった。破断ひずみについては $\lambda = 1.5$ の場合、最大値で $\epsilon = 1.2$ を示した。しかしながらこの $\lambda = 1.5$ の場合、破断点のデータのばらつきが大きいことがわかる。これより大きい λ については、データのばらつきは小さく、 $\epsilon = 0.5$ 付近で破断した。

Fig. 5 (b) には $T_{form} = 100^{\circ}\text{C}$ の時の L 方向の延伸破壊試験の結果を示した。なお、図中のマークでマークの半分を塗りつぶしているものは、試験片の伸びきりが始まった後に、試験片に接着している金具が試験片から剥がれてしまったためにこの点で試験機を止めたことを示している。 $\lambda = 1.5$ については $T_{form} = 80^{\circ}\text{C}$ のときと同様にデータのばらつきが見られた。

Fig. 5 (c) には $T_{form} = 130^{\circ}\text{C}$ の時の L 方向の延伸破壊試験の結果を示した。成形試験片については、データのばらつきが $T_{form} = 80^{\circ}\text{C}$ の場合と比べて大きい、相対的に未変形試験片と比べて延性が向上した。しかしながら、 $T_{form} = 130^{\circ}\text{C}$ の応力ひずみ曲線の形状は他の T_{form} の場合と異なりほとんど λ に依存しなかった。

Fig. 6 (a), (b) および (c) には、 $T_{form} = 80^{\circ}\text{C}$, 100°C および 130°C における T 方向試験片および未変形試験片についてそれらの静的破壊特性を測定した結果を示した。いずれの場合も降伏点を超えて延性を示した後に破断した。破断ひずみは Fig. 6 (a) の $T_{form} = 80^{\circ}\text{C}$ における $\lambda = 1.5$ および 2.0 の場合において他の成形条件の場合と比べて大きい値を示すものもあったが、ほとんどがおよそ $\epsilon = 1$ で破断した。

Fig. 7 には降伏応力の λ 依存性について整理した結果を示した。L 方向の結果を見ると、 $T_{form} = 80^{\circ}\text{C}$ については λ の増加とともに降伏応力は高くなった。一方 $T_{form} = 100^{\circ}\text{C}$ および 130°C については $\lambda = 1.5$ 付近で若干低下し、これより λ を大きくするほど高くなった。T 方向の結果を見ると、いずれの T_{form} についても λ の増加とともに降伏応力の減少の割合は小さくなった。

(a) $T_{\text{form}}=80^{\circ}\text{C}$. (b) $T_{\text{form}}=100^{\circ}\text{C}$. (c) $T_{\text{form}}=130^{\circ}\text{C}$.

Fig. 6. Stress-strain curves for unstretched PVC sheets and thermoformed ones in their transverse direction obtained at 35°C with a tensile rate of 30mm/min .

4 考 察

4・1 冷却過程における応力発生と成形板の構造

$T_{\text{form}} = 80^{\circ}\text{C}$ および 100°C の場合、冷却過程において熱収縮による引張応力の上昇（最大で 15MPa 程度）が見られたが、加熱変形回復測定の結果によると T_g 以下の温度域で明確な変形回復現象は現れなかった。これらの結果から、冷却過程に見られた熱収縮に伴う引張応力は成形 PVC の無定形相において強度に影響すると考えられるひずみを発生させる要因になっていないことがわかる。加えて、成形過程において加えられた変形は加熱変形回

Fig. 7. Yield stress σ_y plotted against thermoformed elongation ratio λ .

Fig. 8. Mechanical work U_b plotted against extension ratio λ .

復測定においてほぼ全て回復し、さらに、成形後の板には細かい結晶構造が残っていることが偏光により確認された。これらのことより、 $T_{\text{form}} = 80^{\circ}\text{C}$ および 100°C における成形過程では非晶部分の分子鎖がエントロピー弾性的に変形し、結晶部分の非晶化はほとんど生じなかったと考えられる。

$T_{\text{form}} = 130^{\circ}\text{C}$ の場合においても、冷却過程に引張応力の上昇がみられた。ところが変形回復現象は $T_{\text{form}} = 130^{\circ}\text{C}$ の場合、全く起こらなかった。成形後に偏光観察を行なったところ、明確な結晶構造は観察されなかった。これらのことから、この成形温度においては PVC 板に変形を与えることにより結晶相が崩壊して非晶化し、分子鎖が流動したと考えられる。

4・2 熱成形 PVC の機械的強度

今回の熱成形で用いた $T_{\text{form}} = 80^{\circ}\text{C}$ 、 100°C および 130°C のいずれの温度条件においても熱成形 PVC 板の L 方向および T 方向の延性は未成形試験片と比べて向上した (Fig. 5 (a) ~ (c) および Fig. 6 (a) ~ (c))。その理由の一つとして、上述したごとく成形 PVC 板の無定形相は静的強度に影響を及ぼすひずみをほとんど蓄えていない構造であることが考えられる。さらには、 T_g より高温で PVC シートに変形を与えることにより、PVC 板表面および内部に存在していた鋭い傷などの欠陥が緩和し、そのような材料性状が成形品の延性の向上に寄与したと

考えられる。

次に成形後の降伏応力を見てみよう。Fig. 7によると、L方向の場合 T_{form} が高いと λ の増加に伴う降伏応力の増分が小さくなった。 T_{form} が高くなるにつれて、成形時にいったん生じた配向は緩和しやすくなるので、Fig. 7のL方向の結果は、成形時の配向が各 T_{form} においてどの程度緩和したかを表しているものと考えられる。T方向についてはいずれの T_{form} においても λ の増加とともに降伏応力は低くなったが、降伏応力の減少の割合は λ の増加とともに小さくなり、下げ止まりの傾向が見られた。これは、成形後にも残っている結晶構造が応力を負担する能力を持っているためであると考えられ、成形後に結晶構造が残るよう成形することが望ましいことを示唆している。

成形時の配向がよく緩和していると考えられる $T_{form} = 100^\circ\text{C}$ の場合、L方向の強度の結果から $\lambda = 2.0$ および 2.5 の場合において伸び切りの現象が現れた。伸び切りが始まる際の未変形状態からの総伸び比 λ_t を計算すると、 $\lambda = 2.0$ のとき $\lambda_t = 3.06$ 、 $\lambda = 2.5$ のとき $\lambda_t = 3.14$ になった。これは、伸び切りの現象がおよそ未変形状態からの伸び比によって決まることを示している。この T_{form} における成形板の加熱変形回復測定を行なったところ変形が全て回復したこと、および成形板の偏光観察より未変形PVC板に見られた網目状の結晶構造と比べると細かいものであるが、結晶構造が見られたことから、 $T_{form} = 100^\circ\text{C}$ における熱成形によって結晶構造が崩れておらず、絡み合いの解きほどもほとんど生じていないと判断できる。このような成形品にとって望ましい状態がPVCの場合 100°C 付近の温度において得られることがわかる。

4・3 高温における成形による結晶崩壊

$T_{form} = 130^\circ\text{C}$ で成形した場合、結晶構造が崩れてほとんど無くなっていることが観察された。この結晶観察結果に加え、加熱変形回復実験において変形回復が全く起こらなかったこと、および $\lambda = 2$ 以上の変形をPVC板に加える際にシートが中央部において切断した現象から判断すると、 $T_{form} = 130^\circ\text{C}$ においては高温のため分子鎖の運動が激しく、熱成形における一軸変形および応力緩和過程において結晶相が非晶化し、さらに絡み合いの解きほどもが生じたと考えられる。このような状態で板を急冷すると非晶のまま試料は固化することになる。ほぼ非晶化した構造の場合は上に述べたPVCの結晶構造の有利な特性が存在せず、したがって結晶構造を残さない高温の成形温度はPVCにとって不適切であると判断することができる。

4・4 成形板のじん性

熱成形PVC板のじん性を調べるためにL方向およびT方向のそれぞれの方向について延伸破壊試験時に試験

片に与えられた力学的仕事 U_b の平均を λ について整理した結果をFig. 8に示した。この U_b はFigs. 5および6の応力ひずみ曲線と横軸とのなす面積を計算することにより求めた。なおL方向の結果において、二重三角のマークは延伸破壊試験時に試験片が伸びきったときのデータを含めて平均を算出していることを示している。まず未変形試験片と成形試験片とについて比べてみると、いずれの場合も U_b は成形試験片の方が未変形試験片と比べて大きくなった。L方向の $T_{form} = 80^\circ\text{C}$ の結果について見ると、 λ の増加にかかわらず U_b の値はほぼ同じであった。 $T_{form} = 100^\circ\text{C}$ については試験片の伸びきりが始まるまで変形を与えることができたために、 $T_{form} = 80^\circ\text{C}$ の場合と比べて大きい U_b の値となった。T方向の $T_{form} = 80^\circ\text{C}$ について見ると λ の増加とともに U_b の値は増加した。 $T_{form} = 100^\circ\text{C}$ については U_b の値は λ の増加とともに一旦増加するが、 $\lambda = 1.5$ より大きい λ では徐々に U_b の値は減少した。そして、 $T_{form} = 100^\circ\text{C}$ においてL方向試験片が伸びきるまで延伸を加えることができることから、成形方向については $T_{form} = 100^\circ\text{C}$ 付近の温度域で成形した場合に最もじん性の高い熱成形品を得ることができると示された。

5 結 言

一軸延伸によって熱成形したPVC板に最適強度を付与する条件について検討した。変形後の急冷過程で引張応力の上昇が見られたにもかかわらず、加熱変形回復測定から成形品はその強度に影響を及ぼすひずみを蓄えていないことが示された。試料の傷損傍に発生する応力集中も成形によって緩和したと考えられる。 100°C 付近で成形した成形品には伸び切りが始まるまで延伸を加えることができ、この結果はPVCの結晶構造が残存する条件での延伸が成形品の延性やじん性の向上に効果的であることを示唆した。

本研究を遂行するにあたり、実験データの採取などでご協力をいただきました大阪府立工業高等専門学校システム制御工学科元学生の梶原洋一氏（現大阪資生堂）に感謝します。

参 考 文 献

- 1) 塚本晃久, 南齋征夫, 成形加工, **8**, 129 (1996).
- 2) A. Tsukamoto and Y. Nanzai, Materials Sci. Res. Int., **4**, 108 (1998).
- 3) 吉岡真弥, 松村彰彦, 南齋征夫, 材料, **45**, 1265 (1996).
- 4) E. Oleynik, Progr. Colloid and Polym. Sci., **80**, 140 (1989).
- 5) G. W. Adams and R. J. Farris, Polymer, **30**, 1829 (1989).
- 6) T. M. Kung and J. C. M. Li, J. Mat. Sci., **22**, 3620 (1987).
- 7) 古谷正之, “プラスチック材料講座 18. 塩化ビニル樹脂”, p.99(1972) 日刊工業新聞社.