一軸延伸により熱成形したポリ塩化ビニル板の エイジングによる機械的強度変化†

塚本 晃久* 有田 洋隆** 南 齋 征 夫***

The Effect of Aging on the Mechanical Strength of Polyvinyl-Chloride (PVC) Sheet Thermoformed by Uniaxial Stretching

by

Akihisa TSUKAMOTO *, Hirotaka ARITA ** and Yukuo NANZAI ***

To study the effect of aging on the mechanical strength of uniaxially thermoformed thermoplastics, we carried out uniaxial tensile test of thermoformed poly (vinyl chloride) (PVC) aged for various time periods. The ductility of thermoformed specimens in the direction transverse to that of stretching was reduced by aging. At a high elongation ratio, the ductility in the direction of stretching was not reduced by aging. Thus, the ductility is probably dominated by not only the relaxation from the quenched structure but also the relaxation of strongly stretched polymer chains. These data bring us to predict the thermoforming condition avoiding the reduction of ductility for aging.

Key words : Polyvinyl-chloride (PVC), Thermoforming, Uniaxial stretching, Aging, Tensile ductility

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きている。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、省資源化の促進と対応しながら、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。

このような要請に対応するために、著者らは急冷固化の際の張力発生とその成形品の力学特性への影響、機械的性質について優れた製品を得るための熱成形条件などを明らかにすることを目的として、既報¹⁾では一軸延伸による熱成形 PVC 板の機械的強度について系統的に検討を行った。しかしながら、時間の経過に対する耐久性が要求される機械部品にも熱成形品が用いられるようになってきている現状では、成形直後の製品の機械的性質について検討するだけでは不十分であり、機械的性質の経時変化についても詳しく検討を行う必要がある。

プラスチック材料の機械的強度の経時変化に関与する現象の一つとして物理エイジング²⁾がある。物理エイジングは、熱力学的な非平衡状態に凍結された高分子鎖が時間の経過とともに平衡状態に向かう現象であり、未変形プラスチックについては力学的試験において弾性率お

よび降伏応力の上昇によりこの現象の影響が観測されることが Struik²⁾によって報告されている。また、強制的にひずみを加えた状態において、プラスチック材料におけるエイジングがどのように進行するかについても検討が行われている。^{3~7)} ひずみ下でのエイジングにより力学的性質の時間的変化が生じる際には、ひずみエネルギーが物理エイジング相中に閉じ込められる特異な構造が形成されることが明らかにされており、この現象は物理エイジングと区別してひずみエイジングと呼ばれている。^{3~7)}

熱成形品のエイジングに関しては、筆者らが前報⁸⁾において、ポリメタクリル酸メチル (PMMA) 注型板を試料とし、一軸延伸によって熱成形した後に種々の条件において放置し、熱成形品の力学特性の時間変化を検討した。同報告では、エイジングが成形時の延伸方向の延性およびじん性に影響し、エイジング温度の高いほうがその影響が大きく現れることを示した。さらに、成形品のじん性の経時変化をエイジング温度を高くすることによって比較的短時間に予測することが可能であることを示した。

本報では、機械的特性が良いと言われる部分結晶性高分子材料⁹⁾の一つであるポリ塩化ビニル (PVC) を試料とし、一軸延伸によって熱成形した後に種々の条件において放置し、熱成形品のエイジングを力学特性の時間変化の観点から検討した。

† 原稿受理 平成 14 年 3 月 11 日 Received Mar. 11, 2002

* 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 Pref. College of Tech., Saiwai-cho, Neyagawa, 572-8572

** 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 Pref. College of Tech., Saiwai-cho, Neyagawa, 572-8572

*** 正 会 員 大阪市立大学大学院工学研究科機械工学専攻 〒558-8585 大阪市住吉区杉本, Dept. of Mech. Eng., Osaka City Univ., Sumiyoshi-ku, Osaka, 558-8585

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。なお、この PVC 板について偏光観察を行ったところ、粗い網目状の結晶構造が観測された。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った。

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、熱成形前における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った。この熱成形時の温度 T_{form} として 80°C および 100°C を選び、伸び比 $\lambda = 1.5$ および 2.5 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。

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で PVC 板に 3 分間強制的に室温の空気を吹き付け、ガラス転移温度以下の温度にまで急冷した。冷却固化させた後に、成形板をデシケータに入れた。成形板のエイジングがなるべく進行しないようにするために、成形板を入れたデシケータを等温エイジングさせる直前まで冷蔵庫に入れて保管した。冷蔵庫の庫内温度は、約 5°C であった。

2・2 エイジング

デシケータ内に保管しておいた成形板を恒温槽に入れ、変形を拘束しない状態において一定温度に保つことによってエイジングさせた。エイジングはガラス状態の温度が高いほど進行しやすいことが知られている²⁾が、今回は比較的室温に近い 40°C をエイジング温度 T_a とした場合について報告する。この T_a においてエイジングさせる時間 t_a は 0、50h および 500h の 3 段階とした。

2・3 延伸破壊試験

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延伸破壊特性を調べるため、上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応力とひずみ関係のデータを採取した。破壊試験条件は、温度 35°C のもとで、延伸速度を 30mm/min とした。

3 結 果

3・1 未成形試験片の延伸破壊特性

Fig. 1 は、一旦 100°C に加熱し、その後急冷して時間 t_a にわたり 40°C に放置した未成形 PVC 試験片を破断するまで延伸した結果を示している。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る。なお、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。破断伸びならびに破断応力には、有意な t_a 依存性は見られなかった。また、降伏応力についても有意な t_a 依存性は見られなかった。一旦 80°C に加熱し、その後 40°C において t_a の間放置した試験片についても、Fig. 1 と同様の結果が得られた。したがって、これらの応力ひずみ曲線の比較により、急冷した未成形試験片の場合、少なくとも応力ひずみ曲線にはエイジングの進行は認められないと判断した。

3・2 L 方向成形試験片の延伸破壊特性

$\lambda = 1.5$ まで一軸延伸によって熱成形し、その後、時間 t_a にわたってエイジングさせた L 方向成形試験片の延伸破壊特性を Fig. 2 (a) および (b) に示した ((a): $T_{\text{form}} = 80^\circ\text{C}$, (b): $T_{\text{form}} = 100^\circ\text{C}$)。Fig. 1 の未成形試験片の場合に見た応力ひずみ曲線と異なり、Fig. 2 (a) および (b) いずれの場合においても破断伸びに t_a 依存性が認められた。Fig. 2 (a) の $T_{\text{form}} = 80^\circ\text{C}$ の結果を見ると、 $t_a = 0$ の試験片の場合には $\epsilon = 0.5$ 付近で延性的に破断した。しかしながら、 $t_a = 50\text{h}$ および 500h の成形試験片の破断伸びは、 $t_a = 0$ の成形試験片に比べて低下した。特に、 $t_a = 500\text{h}$ の成形試験片については、降伏点が現れる前にぜい性的に破断する場合も認められた。降伏応力については、 $t_a = 0$ および 50h では平均で約 67MPa であったが、 $t_a = 500\text{h}$ では平均で約 73MPa であり、 t_a の増加につれてぜい化する傾向が認められた。

Fig. 2 (b) の $T_{\text{form}} = 100^\circ\text{C}$ の結果を見ると、Fig. 2 (a) の $T_{\text{form}} = 80^\circ\text{C}$ の結果と同様に、 t_a の増加とともに破断伸びの減少が現れた。降伏応力については、 $t_a = 0$ および 50h については平均で約 62MPa であったが、 $t_a = 500\text{h}$

Fig. 1. Stress-strain curves for unstretched PVC sheets obtained at 35°C with a tensile rate of 30mm/min. Specimens were aged at an aging temperature of $T_a = 40^\circ\text{C}$.

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

Fig. 2. Stress-strain curves for thermoformed PVC sheets in their longitudinal direction obtained at 35°C with a tensile rate of 30mm/min . Specimens were uniaxially thermoformed at an elongation ratio of $\lambda = 1.5$ and aged at an aging temperature of $T_a = 40^\circ\text{C}$.

については約 70MPa であり, t_a の増加につれてぜい化する傾向を認めた.

つぎに, Fig. 3 (a) および (b) には $\lambda = 2.5$ まで一軸延伸によって熱成形し, その後, $t_a = 0, 50\text{h}$ および 500h にわたってエイジングさせた L 方向成形試験片の延伸破壊特性を示した ((a): $T_{\text{form}} = 80^\circ\text{C}$, (b): $T_{\text{form}} = 100^\circ\text{C}$). Fig. 3 (a) の $T_{\text{form}} = 80^\circ\text{C}$ の結果を見ると, Fig. 2 (a) の $\lambda = 1.5$ の場合と比べ応力ひずみ曲線は相対的に高応力側に現れた. 注目すべきことは, $\lambda = 1.5$ の場合に見られた t_a の増加に伴う破断ひずみの低下は $\lambda = 2.5$ の場合には認められないことである. Fig. 3 (b) の $T_{\text{form}} = 100^\circ\text{C}$ の場合の応力ひずみ曲線は, Fig. 3 (a) の $T_{\text{form}} = 80^\circ\text{C}$ のそれらと比べて相対的に低くなった. ただし, これらの曲線の場合にも, 注目すべきこととして, Fig. 3 (a) の $T_{\text{form}} = 80^\circ\text{C}$ のものと同様に $\lambda = 1.5$ の場合に見られた破断伸びの t_a 依存性は観測されなかった.

3・3 T 方向成形試験片の延伸破壊特性

Fig. 4 (a) および (b) には, $\lambda = 1.5$ まで一軸延伸によって熱成形し, その後, $t_a = 0 \sim 500\text{h}$ にわたってエイジングさせた T 方向成形試験片の延伸破壊特性を示した ((a): $T_{\text{form}} = 80^\circ\text{C}$, (b): $T_{\text{form}} = 100^\circ\text{C}$). いずれの結果に

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

Fig. 3. Stress-strain curves for thermoformed PVC sheets in their longitudinal direction obtained at 35°C with a tensile rate of 30mm/min . Specimens were uniaxially thermoformed at an elongation ratio of $\lambda = 2.5$ and aged at an aging temperature of $T_a = 40^\circ\text{C}$.

おいても, 応力ひずみ曲線は, L 方向成形試験片の Fig. 2(a) および (b) に現れたそれらと比べて相対的に低応力側に現れた. さらに L 方向成形試験片の場合と同様に, t_a が長くなるとともに破断伸びは低下した. 降伏応力については, Fig. 4 (a) ならびに (b) のいずれにおいても $t_a = 0$ および 50h については約 55MPa であったが, $t_a = 500\text{h}$ については約 60MPa であった.

最後に, Fig. 5 (a) および (b) には, $\lambda = 2.5$ まで一軸延伸によって熱成形し, その後, $t_a = 0 \sim 500\text{h}$ にわたってエイジングさせた T 方向成形試験片の延伸破壊特性を示した ((a): $T_{\text{form}} = 80^\circ\text{C}$, (b): $T_{\text{form}} = 100^\circ\text{C}$). Fig. 3 (a) および (b) の L 方向成形試験片の結果と異なり, T 方向成形試験片の延伸破壊試験から得られた結果では, 破断伸びの t_a 依存性ははっきりと見られ, t_a の増加とともに破断伸びが急激に低下した. この破断伸びの減少の割合は Fig. 4 (a) および (b) の $\lambda = 1.5$ の場合と比べて大きかった. さらに, $t_a = 50\text{h}$ について Fig. 5 (a) の $T_{\text{form}} = 80^\circ\text{C}$ の場合と Fig. 5 (b) の $T_{\text{form}} = 100^\circ\text{C}$ の場合と比較すると, $T_{\text{form}} = 80^\circ\text{C}$ の場合には成形試験片は延性的に破断した (約 $\epsilon = 0.5$) が, $T_{\text{form}} = 100^\circ\text{C}$ の場合には降伏点付近においてぜい性的に破断したことがわかる.

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

Fig. 4. Stress-strain curves for thermoformed PVC sheets in their transverse direction obtained at 35°C with a tensile rate of 30mm/min . Specimens were uniaxially thermoformed at an elongation ratio of $\lambda = 1.5$ and aged at an aging temperature of $T_a = 40^{\circ}\text{C}$.

Fig. 5. Stress-strain curves for thermoformed PVC sheets in their transverse direction obtained at 35°C with a tensile rate of 30mm/min . Specimens were uniaxially thermoformed at an elongation ratio of $\lambda = 2.5$ and aged at an aging temperature of $T_a = 40^{\circ}\text{C}$.

3・4 成形試験片のじん性

成形試験片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成形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。Fig. 6 (a) および (b) にはL方向成形試験片の結果を、Fig. 7 (a) および (b) にはT方向成形試験片の結果を示した。縦軸の U_b は Figs. 1 ~ 5 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。なお黒く塗りつぶしているマークは、応力ひずみ曲線より求めた U_b の算術平均を示している。いずれの条件においても未成形試験片の場合には U_b の t_a 依存性は見られなかった。

Fig. 6 (a) および (b) のL方向成形試験片の結果を見ると、 $\lambda = 1.5$ の場合にはエイジングさせた成形試験片の U_b の値は、エイジングさせていない成形試験片と比べて大きく低下した。一方 $\lambda = 2.5$ の場合、 U_b の平均値は $t_a = 50\text{h}$ において一旦低下したが、 $t_a = 500\text{h}$ においては U_b の平均値は再び増加した。

Fig. 7 (a) および (b) のT方向成形試験片の結果を見ると、いずれの成形試験片においても t_a の増加とともに U_b の値は減少した。

4 考 察

Fig. 1 の未成形 PVC 試験片の延伸破壊試験結果では、得られた応力ひずみ曲線の形状に t_a 依存性は見られなかった。しかし、Fig. 2 (a) および (b) の $\lambda = 1.5$ におけるL方向成形試験片の延伸破壊試験の結果によると、 t_a の増加とともに破断伸びは減少し、同じ伸び比の $\lambda = 1.5$ におけるT方向成形試験片の延伸破壊試験の結果 (Fig. 4 (a) および (b)) においても、 t_a の増加とともに破断伸びは減少している。当然のことながら、同様の傾向はじん性によってエイジングの進行を評価した Fig. 6 の結果にも現れている。PVC の場合、Fig. 1 に示したように、急冷のみではエイジングの進行は認められないが、 $\lambda = 1.5$ の変形を与えて放置した場合には、エイジングの短時間側ではL方向、T方向ともに延性は良くなるが、長時間側では未成形品に比べて逆に延性が悪くなる。 $\lambda = 1.5$ の変形を与えた後、急冷した成形品の高分子構造は急速に構造緩和を起こしてぜい化する構造になっていると考えられる。

ところが、すでに注目したように Fig. 3 (a) および (b) の $\lambda = 2.5$ のL方向成形試験片においては、Fig. 2 (a) および (b) の $\lambda = 1.5$ のL方向成形試験片において見られた

(a) $T_{\text{form}}=80^{\circ}\text{C}$. (b) $T_{\text{form}}=100^{\circ}\text{C}$.Fig. 6. Mechanical work U_b plotted against aging time t_a in their longitudinal direction. (a) $T_{\text{form}}=80^{\circ}\text{C}$. (b) $T_{\text{form}}=100^{\circ}\text{C}$.Fig. 7. Mechanical work U_b plotted against aging time t_a in their transverse direction.

破断伸びの t_a 依存性は観測されなかった。ただし, Fig. 5 (a) および (b) の $\lambda = 2.5$ における T 方向成形試験片については破断伸びの t_a 依存性が見られ, t_a の短時間側では未成形品 (Fig. 1) に比べ延性ははるかに良くなっているが, 長時間側では逆に未成形品よりも悪くなる。このように, $\lambda = 2.5$ の場合には, L 方向と T 方向でエイジングの特性が全く異なっている。とりわけ, L 方向の力学特性は t_a に依存せず延性は大きく降伏応力も高いので, 未成形品に比べはるかに良い特性を有している。このようなエイジング特性および力学特性の両方に優れた性質がなぜ生じるかについては現在のところ明言できないが, $\lambda = 2.5$ の強い延伸を受けた分子鎖の緩和と急冷構造の緩和が重畳した効果であると考えられる。さらに付言すれば, Fig. 3 の結果から推測されることとして, 今回の実験のような一軸延伸ではなく, 二軸の同量の延伸を PVC に加えた場合には, いずれの延伸方向にも Fig. 3 の特性を持つ成形品が得られることが期待される。

5 結 言

エイジングが一軸延伸によって熱成形した PVC 板の機械的性質に及ぼす影響について検討した。延伸時の伸び比 λ が大きくなるにつれてエイジングの L 方向成形試験片の延性に及ぼす影響は小さくなった。一方, T 方向成形試験片については, 延伸の効果とは無関係にエイジングによる延性およびじん性の低下が見られた。これらの

結果は, λ が大きくなるにつれてエイジングによる熱成形 PVC 板の機械的性質に及ぼす影響には急冷構造の緩和だけでなく, 強い延伸を受けた分子鎖の緩和が重畳して現れることを示した。さらに, 二軸延伸を与えた場合にはエイジングによるぜい化が少なく, 良好な機械的強度を持つ成形品が得られると推測される。

参 考 文 献

- 1) 塚本晃久, 南齋征夫, 材料, **49**, 1276 (2000).
- 2) L. C. E. Struik, "Physical Aging in Amorphous Polymers and Other Materials" (1978) Elsevier, Amsterdam.
- 3) Y. Nanzai, A. Miwa and S. Cui, JSME Int. J., Ser. A, **42**, 479 (1999).
- 4) Y. Nanzai, T. An and S. Cui, J. Soc. Rheo. Jpn., **27**, 65 (1999).
- 5) Y. Nanzai, A. Miwa and S. Cui, Polym. J., **32**, 51 (2000).
- 6) S. Cui and Y. Nanzai, Polym. J., **33**, 444 (2001).
- 7) 崔 善子, 南齋征夫, 吉岡真弥, 高分子論文集, **57**, 37 (2000).
- 8) 塚本晃久, 松村竜哉, 南齋征夫, 日本レオロジー学会誌, **29**, 145 (2001).
- 9) 古谷正之, "プラスチック材料講座 18. 塩化ビニール樹脂", p.99 (1972) 日刊工業新聞社.