高分子論文集 (Kobunshi Ronbunshu), Vol. 49, No. 1, pp. 69-74 (Jan., 1992)

ー軸延伸ポリ(エチレンテレフタレート) フィルムの動的粘弾性の 異方性とその温度依存性

功刀 利夫・鈴木 章泰・一瀬 千恵

(受付 1991 年 7 月 5 日·審査終了 1991 年 7 月 23 日)

要 旨 ゾーン延伸・熱処理法をポリ(エチレンテレフタレート) フィルムに適用し, 幅広の高配向フィルムが 得られたので, フィルム面内の各方向(θ)の動的弾性率(E'_{θ})を測定し異方性を検討した. 90°C でゾーン延伸した フィルムの場合, 25°C での延伸方向(θ =0°)の弾性率 E'_{θ} は 7.7 GPa で, 延伸方向から垂直方向(θ =90°)になるに 従い E'_{θ} はしだいに減少し, 垂直方向の弾性率 E'_{00} は 2.3 GPa となる.また, これら各方向の E'_{θ} の温度依存性を検 討したところ E'_{θ} はいずれも昇温とともに減少するが、160°C 以上になるとほとんど同じ値となる. ゾーン延伸フィ ルムにさらに 200°C でゾーン熱処理を施すと E'_{θ} は増大する.特に, 延伸方向の E'_{0} は顕著に増大し 15.6 GPa とな る.しかし, E'_{50} は 2.3 GPa で, ゾーン延伸フィルムの値とほぼ同じであるため E'_{θ} の異方性はさらに増す. ゾーン 熱処理フィルムではゾーン延伸フィルムとは異なり、 α 分散以上の温度域でも E'_{00} の異方性が認められる.そこで 25°C から 220°C の温度範囲で, ある温度 Tにおける弾性率の異方性の程度を定量的に評価するため、異方性の温 度関数 $\phi(T)$ を次式のように定義した.

 $\phi(T) = (E'_0(T) - E'_{90}(T))/E'_0(T)$

ゾーン延伸フィルムの φ(T) は 100℃ 付近から単調減少し, 220℃ ではほとんど 0 になり等方的になる. 一方, ゾーン熱処理フィルムでは φ(T) は全温度範囲にわたって変化せず, 高温域においても室温付近と同等の異方性を示す.

1緒 言

ゾーン延伸・熱処理法は幅広いフィルムを高度に配向 させることができ、しかも得られたフィルムの幅はほと んど均一である。このゾーン延伸フィルム及びゾーン熱 処理フィルムから種々の方向に切り出した試料について 動的粘弾性の温度依存性を測定すると、両フィルムの高 次構造の微妙な差異を検討することができる。特に、ガ ラス転移領域を含む温度範囲での測定は、分子鎖の配向 緩和の挙動を捕らえることができ、高次構造に関する知 見を得る上で有効である。

カ学的性質の異方性に関する研究は、すでにポリエチ レン、ポリプロピレンなどの一軸延伸フィルムについて 報告されている^{1)~4)}. これらの報告では延伸軸方向、延 伸軸に対して垂直及び 45°方向の力学的性質を測定し、 高次構造との関連を検討している. しかし、力学的性質 の異方性をより詳細に検討するためには、さらに多くの 方向の力学的性質を測定する必要がある.

本研究では、ゾーン延伸・熱処理法で作製したポリ (エチレンテレフタレート)フィルムの動的弾性率を フィルム面内で延伸軸方向 (θ=0°) から 10° おきに θ= 90°まで測定したところ,ゾーン延伸フィルムとゾーン 熱処理フィルムの動的弾性率の異方性はガラス転移温度 以上で異なる挙動を示すことが分かったので報告する.

2 実 験

2.1 試料

試料として、ダイヤホイル(株)提供の厚さ 60μm の T ダイ押出ポリ(エチレンテレフタレート) (PET) フィル ムを使用した. この原フィルムの結晶化度は 1.8%, 数平 均分子量は 1.62×10⁴、重量平均分子量は 5.8×10⁴ であ る.

2.2 ゾーン延伸・熱処理

2.2.1 装置 ここで用いたゾーン加熱炉は Fig.1のように、厚さ約2mmのニクロム線加熱炉を3段に重ね、 各加熱炉の間に水冷式の冷却層を配したものである。炉の移動はこの3段炉を(株)オリエンテック製 TENSI-LON STM-101のクロスヘッドに取り付けて行った。炉 の温度はコントローラーで制御し、試料には荷重により 任意の張力を印加した。

2.2.2 ゾーン延伸 ゾーン延伸は 90℃ に設定した1 段炉を用い,幅40mm,長さ300mmの短冊状の試料に 0.78 kg/mm²の張力を加え,下端より上方に向って炉を 40mm/minの速度で移動させて行った.

^{**} 山梨大学工学部化学生物工学科 (●400 甲府市武田 4-3-11)





2.2.3 ゾーン熱処理 ゾーン熱処理は、得られたゾー ン延伸フィルムに 16.0 kg/mm² の張力を加え、200℃ の 三段炉を炉速 20mm/min で一往復させて行った. 従っ て、一往復の処理で6回ゾーン熱処理したことになる. 以後、ゾーン延伸を ZD、ゾーン熱処理を ZA と略記す る.

2.3 密度測定と結晶化度への換算

密度はトルエン-四塩化炭素系混合溶媒を用い,25℃ で浮沈法により測定した。結晶化度への換算は常法に従い結晶密度と非晶密度をそれぞれ1.455 と1.335 g/cm³ として行った⁹.

2.4 複屈折の測定

複屈折は Leitz 社製 Bereck 型コンペンセーターを装着したオリンパス(株)製偏光顕微鏡を用い、白色光で測定したレターデーションから算出した. なお、PET フィルムのレターデーションは高いので、水晶単結晶から切り出した X-Z 補償板を用いた.

2.5 動的粘弾性の測定

動的粘弾性の測定は(株)オリエンテック製 VIBRON DDV-II 型を用い, 駆動周波数 110 Hz で延伸方向に対し て種々の角度に切り出したフィルムについて行った。切 り出し角度は、0°(延伸方向)から 10°おきに 90°(延伸 方向に垂直)までの 10 種類である。測定は室温から 220℃ までの温度範囲にわたって、昇温速度 2℃/min で 窒素気流中で行った。得られた各方向 θ での動的弾性率 及び損失弾性率をそれぞれ E_{ϕ} 及び E_{θ} とする。

3 結果及び考察

3.1 結晶化度及び複屈折

Table 1 に原フィルム, ZD フィルム, 及び ZA フィル ムの結晶化度 (X_c) と複屈折 (Δn) を示す. ほぼ無配向・

Table 1. Crystallinity (X_c) and birefringence (Δn) of original, zone-drawn, and zone-annealed films

Sample	X _c (%)	Δn
Original film	1.8	
Zone-drawn film	21.4	0.142
Zone-annealed film	45.5	0.217

非晶質の原フィルムに ZD を施すと、Δn は 0.142、X。は 21.4% となる、この ZD は高張力下で行われているの で、新たな分子銷の折りたたみは困難であると考えられ る. したがって、ZDによる X の増加は伸びきり鎖結晶 (束状晶)の生成に起因すると推察される. このことは ZD フィルムの赤外吸収スペクトル測定で、 分子鎖の折 りたたみに帰属される 988 cm⁻¹の fold バンドが全く観 察されず、848 cm⁻¹のトランスバンドの強度の増加及び 895 cm⁻¹のゴーシュバンドの強度の減少などからも、ラ メラ晶より束状晶の生成が主体であることが示唆され る⁹. さらに ZD フィルムを 200℃ で ZA を施すと、X は 45.5%, Δn は 0.217 までそれぞれ増加する. ZA フィ ルムの Δn は固有複屈折 (0.251) に近く高度に配向して いるが,ほぼ同じ条件で ZA 処理した PET 繊維^{6), 7)}の Δn (0.247) に比べると低い. また、X についても ZA 繊 維の 60% より 15% 程度低く、フィルムは繊維より結晶 化しにくい.

3.2 動的粘弾性

3.2.1 動的弾性率の異方性 Fig. 2 と3 は種々の角度 θ で切り出した ZD フィルムと ZA フィルムの動的弾性 率 (E₀) 温度依存性を示す. なお, E'₅₀ から E'₅₀ まで E'₆ は相互の差もわずかであり図が繁雑になるのでここで は省略した. Fig. 2 に図示した ZD フィルムでは, 25°C における E'₀ は 7.7 GPa であるが, θ の増加につれてし だいに小さくなり E'₅₀ で 2.1 GPa となる. 各 E'₆ 値は 25°C から 160°C 付近までの温度範囲で昇温とともに減 少し, さらに, α 分散領域⁵⁾を越える 160°C 以上ではすべ ての方向の E'₆ は互いに接近し同じ曲線上に収束する. このことは 160°C 以下で観察された E'₆ 異方性が消失し たことを示す.

Fig. 3 に示した ZA フィルムの E'_{0} 値は、25°C で 15.6 GPa まで増加し、ZA 処理の効果が顕著である。しかし、 E'_{90} は 2.3 GPa と低く ZD フィルムの値とほとんど変わ らないので、 E'_{0} の異方性はさらに大きくなったことに なる。各方向の E'_{0} はいずれも温度上昇とともに減少す るが、 E'_{0} の θ 依存性、すなわち異方性は ZD フィルムと 異なり α 分散後のゴム状領域でもなお認められる。

一般に,一軸延伸・熱処理フィルムの動的弾性率の測 定では,α分散領域で E₆ と E₅₀の大小関係が逆転し,交



Fig. 2. Dynamic modulus anisotropy of the zonedrawn film: (\oplus) , 0° ; (\bigcirc) , 10° ; (\blacktriangle) , 20° ; (\bigtriangleup) , 30° ; (\boxdot) , 40° ; (\Box) , 90° .



Fig. 3. Dynamic modulus anisotropy of the zoneannealed film: (\oplus) , 0° ; (\bigcirc) , 10° ; (\blacktriangle) , 20° ; (\bigtriangleup) , 30° ; (\blacksquare) , 40° ; (\Box) , 90° .

差すると報告されている^{3), 9)}. すなわち, ミクロブラウン 運動が凍結されている温度域では E'o は E'o より大きい が,分子鎖運動が活発になる a 分散以上の温度域では E'o は E'o より小さくなる. このような交差現象は延伸・ 熱処理フィルムにみられる一般的な現象であるとされ, Hosemann の構造モデルを一部修正したミクロフィブリ ルモデルで説明されている. しかし, Fig. 2 と 3 に図示 した ZD フィルムと ZA フィルムでは a 分散領域での動 的弾性率の交差現象は観察されない. 同様な結果は Ward らによっても報告されている¹⁰⁾. この現象はa分 散領域以下でのフィルムの力学的異方性の程度に依存 し,動的弾性率の異方性が十分大きければこの現象は観 察されなくなると考えられる. 0.6 0.4 0.2

Fig. 4. Loss modulus anisotropy of the zone-drawn film: (\bigcirc), 0°; (\bigcirc), 10°; (\blacktriangle), 20°; (\bigtriangleup), 30°; (\blacksquare), 40°; (\square), 90°.



Fig. 5. Loss modulus anisotropy of the zone-anneled film: (\bullet), 0°; (\bigcirc), 10°; (\blacktriangle), 20°; (\triangle), 30°; (\blacksquare), 40°; (\square), 90°.

3.2.2 損失弾性率の異方性 損失弾性率の大きさは、 分子鎖セグメントの運動のさいに1サイクル当たりの熱 として散逸されるエネルギー量の尺度となる。特にα分 散ピークの強度は、凍結分子鎖セグメントがθ方向で運 動するために必要とするエネルギーの大きさの目安と見 なすことができ、種々な方向におけるセグメント間の相 互作用に関する知見を与える。Fig.4 と5は、ZDフィル ムとZAフィルムの各方向における損失弾性率(E₀)の

高分子論文集, Vol. 49, No. 1 (1992)



Fig. 6. Polar plots of dynamic moduli at various temperatures for the zone-drawn film: (\bigcirc), 25°C; (\bigcirc), 60°C; (\blacksquare), 100°C; (\square), 140°C (\blacktriangle), 180°C; (\bigtriangleup), 220°C. —, calculated by eq. 5.

温度依存性を示す. ZD フィルムでは 100°C 付近に α 分 散ピークが現れる. この E''_0 のピーク値は θ の増加とと もに漸減し, E'_0 の 0.55 GPa から E''_0 の 0.19 GPa まで減 少する. また, これら E''_0 は 200°C 以上ではほぼ同じ値 を示し, 高温域ではほとんど θ に依存しない.

一方、ZA フィルムの α 分散ピーク温度は約 120°C で、 ZD フィルムより 20°C ほど高温側に現れる. E'_0 と E''_{10} のピーク値は 0.67 GPa と 0.57 GPa と高いが、20°から 90°までの値は急激に低下し、 特に E''_{50} のピーク値は 0.10 GPa となる.また、ZA フィルムの E'_0 と E''_{50} のピー ク値の差は 0.58 GPa で、ZD フィルムにおける差 0.39 GPa に比べて大きく、いっそう損失弾性率の異方性が増 す.また、200°C 以上でも ZD フィルムの場合とは異な り、ZA フィルムでは損失弾性率の異方性が維持される.

3.3 動的弾性率のフィルム面内分布

一般に一軸延伸フィルムのフィルム面内で、任意の方 向(θ)におけるコンプライアンス $s_{\theta}(=1/E_{\theta})$ は次式で与 えられる¹¹⁾.

 $s_{\theta} = \sin^4 \theta \cdot s_{11} + \cos^4 \theta \cdot s_{33} + \sin^2 \theta \cdot \cos^2 \theta (2s_{13} + s_{44})$

(1) ここで, (1) 式に θ=0°, 45°, 及び 90°をそれぞれ代入す ると, *E*₀, *E*₅₀, 及び *E*₅₀ は,

$$1/E_0 = s_{33}$$
 (2)

$$1/E_{90} = s_{11}$$
 (3)

$$4/E_{45} = s_{11} + s_{33} + (2s_{13} + s_{44}) \tag{4}$$



Fig. 7. Polar plots of dynamic moduli at various temperatures for the zone-anneled film: (\oplus), 25°C; (\bigcirc), 60°C; (\blacksquare), 100°C, (\square), 140°C; (\blacktriangle), 180°C; (\triangle), 220°C. —, calculated by eq. 5.

で表される. これらの式を用いて (1) 式から各コンプラ イアンスを消去し,整理すると (5) 式が得られる.

$$\frac{1}{E_{\theta}} = \frac{\cos^2 \theta \cdot \cos 2\theta}{E_0} + \frac{4 \sin^2 \theta \cdot \cos^2 \theta}{E_{45}} - \frac{\sin^2 \theta \cdot \cos 2\theta}{E_{50}}$$
(5)

この式で E₀, E₄, 及び E₀₀ の数値が既知であれば, 任意 の方向における弾性率 E₆を算出できる. ここでは (5) 式を動的弾性率に適用し, フィルム面内の E₆分布を求 めた.

Fig. 6 と7は ZD フィルムと ZA フィルムの各温度に おける実測 E'_{θ} と (5) 式から算出して得られた E'_{θ} の理 論分布曲線を合わせて示す.実測値と理論分布曲線は広 い温度域及び全方位でよく一致し実測した E'_{θ} の分布を

高分子論文集, Vol. 49, No. 1 (1992)



Fig. 8. Degree of dynamic modulus anisotropy $\psi(T)$ for zone-drawn and zone-annealed films: (\bigcirc), ZD film; (\bigcirc), ZA film.

(5) 式で表すことができる. ZD フィルムでは、25°C, 60°C, 及び 100°C の E'_0 分布は楕円形に近く,明らかに 異方性を呈する.しかし、140°C 以上の E'_0 分布はしだい に円形になり 220°C でほぼ等方的になる.一方、ZA フィルムでは、各温度の E'_0 分布はすべて長楕円に近い 相似形をなし、 E'_0 値の大きさは昇温とともに減少する が、異方性の程度は温度に依存しない.これらの分布は 一軸延伸ポリエチレンフィルムでみられる星形分布¹²¹と は異なり、延伸方向だけに弾性率の極大値を持ち、垂直 方向の極大値と 45°方向の極小値は観察されなかった.

3.4 動的弾性率の異方性とその温度依存性

次に動的弾性率の異方性を定量的に検討するために, 25℃から 220℃ の温度範囲でのある温度 (T) における 弾性率の異方性の程度 ψ(T) を次式のように定義する.

ZD フィルムのように結晶性が低い場合は非晶マト リックス中に分散している微結晶が架橋点として作用 し,異方性網目構造を形成していると考えられる.しか し, α分散以上で非晶鎖セグメントの熱運動が活発にな るにつれて配向緩和が生ずる. このために網目の異方性 がしだいに減少し,等方性網目構造に変化したと推測さ れる. 一方, ZA フィルムのように X が 40% 以上にな ると,微結晶のサイズと数の増大が,より密な網目構造 を形成し非晶鎖セグメントの熱運動を抑制して配向緩和 を阻止すると考えられる. そのため,高温でも異方性が 保持されたものと推察される.

4 結 論

ゾーン延伸及びゾーン熱処理で得られたポリ(エチレ ンテレフタレート)フィルムの動的粘弾性をフィルム面 内の種々の方向に測定し、これらフィルムの力学的異方 性とその温度依存性を検討し、以下の結果を得た。

(1) ゾーン延伸フィルムの動的弾性率の異方性は温度の上昇とともにα分散温度域から減少し、200°C 以上ではほぼ等方的になる. このことは、α分散温度以上で分子鎖セグメントの配向緩和が起きたことを示唆する.

(2) ゾーン熱処理フィルムでは,室温から 200℃ 以 上の広範な温度域において動的弾性率の異方性はほとん ど変化しない.この事実は,高温域でも結晶相により高 次構造の異方性が保持されていることを意味する.

謝辞本研究は,昭和63年度文部省科学研究費補助金(一般研究(B))の一部を用いてなされたものである.ここに記して 感謝の意を表する.

文 献

- M. Takayanagi, K. Imada, and T. Kajiyama, J. Polym. Sci., 15, 263 (1966).
- 2) J. T. Judge and R. S. Stein, J. Appl. Phys., 32, 2357 (1961).
- M. Kapusciski and I. M. Ward, J. Macromol. Sci. B. 11, 475 (1975).
- 4) A. Keller and M. J. Machin, J. Macromol. Sci. B, 1, 41 (1967).
- R. R. Danderg and C. W. Bunn, Proc. Roy. Soc., A226, 531 (1954).
- T. Kunugi, A. Suzuki, and M. Hashimoto, J. Appl. Polym. Sci., 26, 213 (1981).
- T. Kunugi, A. Suzuki, and M. Hashimoto, J. Appl. Polym. Sci., 26, 1951 (1981).
- J. H. Dumbleton and T. Murayama, Kolloid-Z. Z. Polym., 220, 41 (1967).
- M. Takayanagi, K. Imada, and T. Kajiyama, Polym. Symp., 15, 263 (1965).
- 10) A. J. Owen and I. M. Ward, J. Macromol. Sci., B, 19, 35 (1981).
- I. M. Ward, "Mechanical Properties of Solid Polymers", John Wiley & Sons Ltd., New York (1979), p. 250.
- 12) G. Raumann and D. W. Saunders, Proc. Phys. Soc., 77, 1028 (1961).

Anisotropy of Dynamic Viscoelasticity for Uniaxially Drawn Poly(ethylene terephthalate) Films and Its Temperature Dependence

Toshio KUNUGI^{*1}, Akihiro SUZUKI^{*1}, and Chie ICHINOSE^{*1}

*¹Department of Applied Chemistry and Biotechnology, Faculty of Engineering, Yamanashi University

(4-3-11 Takeda, Kofu, 400 Japan)

The dynamic moduli (E'_{θ}) in various directions making angles θ with the drawing direction were measured for the zone-drawn and zone-annealed PET films. In the case of the zone-drawn film, the E'_0 was 7.7 GPa and the E'_{90} was 2.1 GPa at 25°C. All E'values decreased monotonically with increasing temperature up to ca. 100°C. However, those E'_{θ} values above 160°C became almost the same and were independent of θ . The E'_0 and E'_{90} of the film zone-annealed at 200°C were 15.6 GPa and 2.3 GPa at 25°C, respectively. The E'_0 value is double, but the E'_{90} value was the same as those of the zone-drawn films. In order to evaluate the temperature dependence of the E' anisotropy, the degree of E' anisotropy at various temperatures, $\psi(T)$, was defined as follows:

 $\psi(T) = \{E'_0(T) - E'_{90}(T)\} / E'_0(T)$

The $\phi(T)$ values for the zone-drawn film were constant up to 100°C, but decreased with increasing temperature above 100°C. On the other hand, the $\phi(T)$ values for the zone-annealed film were constant over the temperature range from 25 to 220°C. Above 200°C, the zone-drawn film was almost isotropic, whereas the zone-annealed film showed a high anisotropy.

KEY WORDS Zone-Drawing and Zone-Annealing / Poly(ethylene terephthalate) Film / Anisotropy of Dynamic Modulus / Temperature Dependence of E' Anisotropy /

(Received July 5, 1991: Accepted July 23, 1991)

[Kobunshi Ronbunshu, 49(1), 69-74 (1992)]