一般報文

(平成5年8月27日受理)

ポリメチルメタクリレートフィルムの一軸および二軸延伸に伴う分子配向と機械的性質の変化*

京都工芸繊維大学 繊維学部 松本 喜代一・田所 信彦

Molecular Orientation and Mechanical Properties of Uniaxial and Biaxial Stretched Poly(methyl methacrylate) Films*

Kiyoichi Matsumoto and Nobuhiko Tadokoro

Faculty of Textiles Science, Kyoto Institute of Technology, Matsugasaki, Kyoto, 606 Japan

Abstract: The relationship between molecular orientation and mechanical properties of poly(methyl methacrylate) films prepared by various types of stretching was investigated. The specimens were prepared by stretching the hot-pressed films to various ratios under two rates of 50 or 100%/min at 110-120 °C in a circulating hot air bath. The Stretching methods were two types of uniaxial stretching with free and constant width, and simultaneous biaxial stretching. For the estimation of molecular orientation, the birefringence were measured using a tilting technique. Mechanical properties are discussed in terms of stress-strain curves.

The following results were obtained:

- (1) The molecular orientation in the films uniaxially stretched with free width was uniaxial with cylindrical symmetry around the stretching axis, and the anisotropy of mechanical properties in the machine direction is greater than that of the other samples.
- (2) The uniaxially stretched films with constant width showed a uniplanar-axial orientation, in which the direction of molecular chain was parallel to the stretching axis and the film surface. Thus, Young's module were nearly equal in both the machine and transverse directions.
- (3) For the simultaneously biaxially stretched films, the molecular chain showed a uniplanar orientation, which was a random orientation within the film along with parallel to film surface, at all stretch ratios. Mechanical properties of balanced films were isotropic in the film plane regardless of the stretch ratio, and increased with stretching ratio.
- (4) On the transmittance of film for ultraviolet-visible radiation, all stretched films were slightly transparent than that of the unstretched film.

(Received August 27, 1993)

1. 緒 言

ポリメチルメタクリレート（以下 PMMA と略）フィルムは、プラスチック中で随一の透明性をもつとともに、優れた表面硬さ、剛性、耐候性を有しており、その特徴を生かして最近になって著しく使用範囲を拡大している

が、ポリカーボネートと比べて耐衝撃性が劣るような弱点もある。この弱点をゴムとの共重合によって改善しているけれども、この方法は概して PMMA のもつ優れた表面硬さや剛性が低下するので好ましくない。また、PMMA フィルムを延伸加工によって、その優れた硬さや剛性等を低下させることなく、耐衝撃性を向上させることも知られているが[1]、詳細な研究報告が見当たらない。われわれは、ポリ塩化ビニルやポリスチレンのような非晶性高分子フィルムの延伸に伴う機械的性質の変化が、そのときの分子配向の変化に直接的に関連してい

*この報文を「フィルムの二軸延伸に関する研究（第24報）、Studies on the Biaxial Stretching of Films, (part 24)」とする。

Table 1 Maximum of Stretch Ratio under Various Stretching Conditions of PMMA Films

Stretch Rate [%/min] Stret. Temp. [°C]	Uniaxial (free width)			Uniaxial (const. width)			Simul. Biaxial		
	50	100	200	50	100	200	50	100	200
110	—	2.5	2.0	2.5	2.5	—	1.7	1.5	break
115	2.0	3.0	2.0	2.5	2.5	2.0	2.4	2.2	break
120	2.5	3.5	2.0	2.5	3.0	—	2.4	1.9	break

ることを既に報告した[2,3]。

ここでは、上記のような観点に立脚して、PMMA フィルムを供試して、一軸および二軸の乾熱法延伸を行い、延伸方式、延伸倍率および延伸温度の相違に基づいて発現する延伸フィルムの分子配向と機械的性質の関連性、および紫外一可視光の透過率に及ぼす延伸の影響について比較検討する。

2. 実験法

2.1 試料

供試した PMMA フィルムは、ガラス移転温度 (T_g) ; 103 °C、密度 ; 1.175 g/cm³ (30 °C) の住友化学工業(株) 提供のスミベックス[®] を、50 °C で 24 h 真空乾燥して 180 °C、2 GPa、10 min ホットプレス法で溶融加圧し、冷水中に急冷して製膜した厚さ約 280 μm のフィルムである。

2.2 延伸装置と延伸方式

岩本製作所製実験室用熱風循環式乾熱法高分子フィルム二軸延伸装置を用いて、(a)自由幅一軸延伸、(b)一定幅一軸延伸、および(c)同時二軸延伸の3方式の延伸について、それぞれ延伸倍率、延伸温度および延伸速度を数種変えて行った。

2.3 延伸条件

予備的研究の結果から 100 mm×100 mm の試料を用いて、予熱 ; 延伸温度で 10 min、延伸温度 ; 110-120 °C、延伸速度 50-200 %/min、後熱処理をしないで固定状態のまままで強制空冷した。

2.4 傾斜法による複屈折の測定

PMMA は屈折率が分子鎖軸よりもこの軸に対して垂直方向 (側鎖) の方が大きいために負の複屈折[4]を示す。試料傾斜法による複屈折の測定では、試料回転軸を延伸方向に対して横方向 (TD 方向) とし、コンペンセータを TD 方向に垂直に置いて、等間隔に 0-45° 傾斜させて測定した[5]。そして、3 主屈折率 (α , β , γ) に基づく延伸軸を含む x , y , z の直交 3 主軸に関する複屈折 $\Delta x = \gamma - \beta$, $\Delta y = \gamma - \alpha$, $\Delta z = \alpha - \beta$, およびその 3 主軸に対する全分子鎖配向の方向余弦の二乗平均値, $\overline{\cos^2 \phi}$, の値を河合らの報告[6]にしたがって

計算した。ここで計算に必要な固有複屈折 ($n_{//} - n_{\perp}$) は、-0.004 を用い、形態複屈折は小さいので無視した[6]。

2.5 機械的性質の測定

フィルムの機械的性質は、島津オートグラフ IM100型を使用し、30 mm×5 mm の短冊型試料を試験長 20 mm、引張速度 50 %/min で、20 °C、65 %RH のもとで、試料の MD (機械方向) と TD 方向について、引張強さ、破壊伸びおよびヤング率を測定した。

2.6 光透過率の測定

延伸フィルムの紫外一可視光の透過率は、島津 UV-210A ダブルビーム・スペクトロメータを用いて連続測定した。

3. 実験結果と考察

3.1 各延伸方式における延伸温度と延伸速度の関係

各種延伸方式について、フィルムの最大延伸倍率に至る延伸温度と延伸速度との関係を検討した結果を表 1 にまとめて掲げる。この結果から一軸、二軸延伸ともに最適延伸温度は 115 °C であり、最適延伸速度は一軸延伸のときには 100 %/min であり、二軸延伸のときにはフィルム面内に多方向に分子鎖が延伸されることから一軸延伸のときよりも遅い 50 %/min であることが分かる。

3.2 延伸温度の分子配向への影響

PMMA フィルムの各種延伸方式ごとの延伸温度の相違による分子配向への影響を延伸に伴う 3 主軸に関する複屈折の変化から検討した。この複屈折の変化を各延伸方式ごとに図 1 に示す。

自由幅、一定幅の両方の一軸延伸では 110, 115 °C においてフィルムの複屈折は延伸初期に大きく変化し、120 °C では比較的緩く変化する。このように高温側で延伸倍率が大きくても複屈折の変化が少ないことは、 T_g 以上での延伸では分子鎖セグメントの運動を伴う滑りの多い変形であり、外部応力に伴う内部変形領域が小さく、かつ、応力緩和が著しく早くなって変形に伴う分子配向の向上が抑えられていることを示唆する。自由幅延伸フィルム中の分子鎖は TD, ThD (厚さ方向) の両方向にほぼバランスしながら延伸軸方向 (MD 方向) にほぼ平

Fig. 1 Birefringence of variously stretched PMMA films. (a); uniaxially stretched films with free width, (b); uniaxially stretched films with constant width, (c); simultaneous biaxially stretched films.

Fig. 2 Equilateral triangle coordinate representing the degree of total molecular orientation of variously stretched PMMA films in terms of $\overline{\cos^2 \phi}$. MD, TD and ThD; machine, transverse and thickness directions. A; unstretched (MD $\times$ TD = 1.0 $\times$ 1.0), uniaxially stretched films with free width; B (1.5 $\times$ 1'), C (2.0 $\times$ 1'), D (2.5 $\times$ 1'), E (3.0 $\times$ 1'), uniaxially stretched films with constant width; F (1.5 $\times$ 1.0), G (2.0 $\times$ 1.0), H (2.5 $\times$ 1.0), simultaneous biaxially stretched films; I (1.5 $\times$ 1.5), J (2.0 $\times$ 2.0), K (2.5 $\times$ 2.5).

行に円筒対称状に一軸配向するが、側鎖がフィルム面に平行になるようなわずかに TD 方向への選択配向の傾向が認められる。一定軸一軸延伸フィルムでは分子鎖は、延伸時に TD 方向を一定長に保持しているために、幅収縮に反する応力によって自由幅一軸延伸よりもさらに側鎖の選択配向が強くなって一面一軸配向することが示唆される。

一方、同時二軸延伸フィルムにおいては、最大延伸倍率が一軸延伸フィルムに比べて小さく、特に延伸温度が 110 °C では延伸倍率が 2 倍以下と小さく、延伸しにくい。また、2 倍以上延伸できる高温側でも複屈折の変化は 115 °C での延伸の方が 120 °C での延伸よりも急激であり、一軸延伸と同様に、120 °C では延伸中の分子鎖の滑りが多いことを示唆する。このフィルム中の分子鎖はフィルム面内にランダムに、かつ、フィルム面に平行に配向することが示唆される。これらの延伸に伴う分子配向の様相は、図 2 に示す直交 3 主軸に対する $\overline{\cos^2 \phi}$ についての正三角形座標 [2] によってより一層明確に理解されよう。これら実験範囲内の温度では、PMMA フィルムの延伸

Fig. 3 Mechanical properties (tensile strength, elongation at break and Young's modulus) of variously stretched PMMA films at 110 °C. ○; MD and ●; TD, (a); uniaxially stretched films with free width, (b); uniaxially stretched films with constant width, (c); simultaneous biaxially stretched films.

Fig. 4 Mechanical properties of variously stretched PMMA films at 115 °C. Symbols (a), (b), and (c) are the same as those in Fig. 3.

Fig. 5 Mechanical properties of variously stretched PMMA films at 120 °C. Symbols (a), (b), and (c) are the same as those in Fig. 3.

Table 2 Transmittance(%) of Ultraviolet and Visible Radiations for Variously Stretched PMMA Films at 115 °C

	Str. Ratio	Visible[400-800 nm]	Ultraviolet[200-400 nm]
Unstretched	1.0×1.0	89.7	66.5
Uniaxial (free width)	2.5×1'	90.3	67.6
Uniaxial (const. width)	2.0×1.0	90.7	67.7
Simul. Biaxial	1.6×1.6	90.9	66.6

に伴う分子鎖の配向度は、同じように負の複屈折を示すポリスチレンフィルムの場合と同様に、正の複屈折を示す他のフィルムの場合よりもいずれもかなり低い。

それゆえに、PMMA フィルムについて、延伸に伴う複屈折の変化、すなわち分子配向の立場から判断できる有効な延伸効果のあがるような最適延伸条件は、予熱：115 °C，10 min，延伸温度：115 °C，延伸速度：一軸延伸のとき100%/min，二軸延伸のとき50%/min，後熱処理をしないで固定状態のまま強制空冷すると結論付けられよう。これをさらに次節で各種延伸条件下での延伸フィルムの機械的性質の変化から延伸効果の有効性を検討する。

3.3 延伸温度の機械的性質への影響

PMMA フィルムの各種延伸方式と延伸温度ごとの延伸に伴う機械的性質の変化を図3-5に示す。

自由幅一軸延伸フィルムでは、延伸に伴い引張強さ、破壊伸びおよびヤング率のすべての機械的性質がTD方向の値よりもMD方向の値の方が大きい異方性の一般的傾向を示す。しかし、いずれの延伸温度においても破壊伸びが2-2.5倍延伸で最大値を示し、その後に急激に減少すること、およびヤング率が他の非晶性フィルムの場合と比較して異方性が小さいことは特徴的である。一方、一定幅延伸フィルムでは汎用高分子フィルムの場合と同様に、強伸度のフィルム面内での異方性が自由幅一軸延伸フィルムのそれよりも小さく、特にヤング率の異方性が小さい。またTD方向の引張強さと破壊伸びの延伸に伴う低下が少なく、未延伸フィルムのそれらとほとんど変わらない。

さらに、同時二軸延伸フィルムでは他のフィルムと同様に、延伸に伴いすべての機械的性質のフィルム面内

の異方性が見られず等方性である。しかし、引張強さやヤング率が増大する一般的傾向を示すが、破壊伸びが未延伸フィルムよりも若干増大する特徴が認められる。このように、同時二軸延伸加工はPMMAフィルムについてもまた、他の高分子フィルムと同様に、フィルムの機械的性質を向上させるための有効な手段であることが分かる。

3.4 延伸に伴う光学的性質への影響

元来、光透過率の高いPMMAフィルムは光学材料としての用途が多い。それゆえに、このフィルムの延伸に伴う透過率の変化は興味がある。各種延伸方式によって延伸したPMMAフィルムの紫外-可視光の透過率を表2にまとめる。各種延伸フィルムの紫外-可視光の透過率は、未延伸フィルムよりも全体的にごくわずかに向上している。この傾向は一軸延伸フィルムよりも同時二軸延伸フィルムに顕著に見られる。従って、この変化は延伸に伴うフィルム厚さの減少に起因する以外に、未延伸フィルムの製膜時にできた表面の凹凸が延伸によって減少して表面の平坦さが増大するために、表面での乱反射

が減少することに起因すると考察できるであろう。それゆえに、フィルムの光透過性は延伸によるフィルム厚さの減少のほか、表面状態の改善によって若干向上すると結論付けられよう。

付記：本研究にご援助くださった京都工芸繊維大学繊維学部清造剛教授らに感謝します。

文 献

1. 片岡 紘, 石川 元; プラスチック, **34**, 89 (1983).
2. 松本喜代一, 板越利紀, 今村力造; 繊維学誌, **26**, 272 (1970).
3. 松本喜代一, 飯尾大彦; 繊維学誌, **35**, T150 (1979).
4. R. D. Andrews and T. J. Hammack; *J. Polym. Sci., Part C: Polym. Symp.* **5**, 107 (1964).
5. R. S. Stein; *J. Polym. Sci.*, **24**, 383 (1957).
6. H. Takahara, Y. Yamaguchi, A. Fukushima, and H. Kawai; *J. Polym. Sci., Pt. A-2*, **6**, 197 (1968).