一軸延伸により熱成形した

ポリメタクリル酸メチルの構造と静的破壊特性

塚本 晃久^{*1}・南 斎 征 夫^{*2}

Structure of Uniaxially Thermoformed Poly (methyl methacrylate) and its Fracture

Akihisa TSUKAMOTO^{*1}, Yukuo NANZAI^{*2}

In order to examine the effect of thermoforming process on the fracture behavior of thermoplastics, uniaxial tensile tests and deformation recovery measurements at heating were carried out for uniaxially stretched poly(methyl methacrylate)(PMMA). In spite of the development of tensile stress during rapid cooling processes, stretched specimens were much more ductile than undeformed ones. Plastic strain frozen in the thermoformed specimens was recovered at heating only in the glass transition range. Thus, the molecular structure of the stretched PMMA was supposedly free from the localization of strain energy which is probably a key factor reducing the static strength of thermoplastics. The smoothness of the specimen surface probably improved by stretching was also likely to contribute to the increase of ductility for the PMMA.

Key Words : Poly (methyl methacrylate) (PMMA)/Thermoforming/Fracture behavior/Deformation recovery at heating/Strain energy

1. 緒 言

プラスチック成形法を成形温度の点から大別すると、常温成形、熱成形および熔融成形に分けられる。このうち、熱成形は樹脂シートをガラス転移温度 T_g から融点までの間の温度で加熱して軟化させ、これに外力を加えて成形する方法である。この成形法は大型成形品や薄物容器を得るのに都合がよく、かつ成形機や型が安価であるためプラスチック成形法のうちでよく用

いられている方法のひとつである。

熱成形工程は、次の4つの工程に分けられる。第一はプラスチックシートをヒーターで加熱する工程、第二は成形を行う工程、第三は急冷により成形品を冷却し固化させる工程、第四は成形品を離型させる工程である。これらの工程のうち、急冷の工程では、成形品は型に拘束されたままであるため、冷却の際の熱収縮によって成形品に引張応力が発生する。一般的には、この引張応力によって成形品が材料的に被害を受けることが懸念されるため、熱成形品の機械的強度は未変形の同一素材に比べて低下していると予想されている。しかしながら、これまでのところ熱成形品の強度の実態について詳しく検討を行った報告はほとんど見あたらない。

そこで本研究では、熱成形品の強度と成形条件の関係を明らかにすることを目的とし、今回はその端緒として、最も単純な成形モードの一つである一軸延伸によって注型アクリル板を T_g 以上のいくつかの温度で

^{*1} 大阪府立工業高等専門学校 システム制御工学科
寝屋川市幸町26-12 (〒572)
Department of Systems and Control Engineering
Osaka Prefectural College of Technology
26-12 Saiwai-chou, Neyagawa, Osaka 572 Japan

^{*2} 大阪市立大学 工学部 機械工学科
大阪市住吉区杉本3-3-138 (〒558)
Department of Mechanical Engineering
Osaka City University
3-3-138 Sugimoto, Sumiyoshi-ku, Osaka 558 Japan
1995. 10. 11 受理

変形させ、変形条件と延伸方向の静的強度との関係を調べた。さらに、変形高分子のひずみエネルギー状態に関して有効な情報を得ることができる加熱変形回復実験^{1)~3)}を行い、一軸延伸によって熱変形させた試験片の静的強度と熱変形試験片の高分子構造との関係について考察を行った。

2. 実 験

2.1 試 験 片

試料として、厚さ2 mmの市販のポリメタクリル酸メチル (PMMA) 注型板 (三菱レイヨン製アクリライト) を使用した。この試料のガラス転移温度 T_g (線形応力緩和の活性化エネルギーが最大になる温度として求めた) は、ほぼ116°Cであり、GPCにより測定した分子量は数平均分子量 $M_n=41.5$ 万および重量平均分子量 $M_w=134$ 万である。この注型板から機械加工により、厚さ2 mm、幅10 mm、ゲージ部長さ50 mmのダンベル型試験片を切り出した。機械加工後、加工面を1500番のサンドペーパーにより研磨した。これらの試験片は130°Cにおいて2時間保持し、徐冷した後、実験に用いた。

2.2 一軸延伸による熱変形

試験片を電気油圧サーボ材料試験機 (島津製作所製サーボバルサー) により、以下に述べる熱変形温度で各ひずみまで一軸延伸し、その後、変形を固定させたまま冷却した。以後、これらを熱変形試験片と呼ぶことにする。

熱変形温度は、試料がゴム状態である T_g より高温の130°Cとし、また、比較のためガラス転移領域の温度として115°Cを選んだ。一軸変形を与える際の公称ひずみ速度 $\dot{\epsilon}$ として1.0および $1.0 \times 10^{-1} \text{s}^{-1}$ の2つの速度を用い、公称ひずみ $\epsilon=0.5, 0.7$ および1.0まで延伸した。延伸が完了した後、冷却を開始するまでに一定の時間 t_r をおき、それらの時間は $t_r=10 \text{s}$ および100 sの2種類とした。冷却は、冷風を3分間当てて冷却 (急冷) および45分間にわたって炉冷 (徐冷) の2種類の方法により行った。

2.3 静的強度の測定

2.2節で述べた熱変形試験片の静的強度を調べるため、上述の電気油圧サーボ材料試験機を用いて、熱変形試験片が破壊するまで等速一軸延伸を加えた。なお、今回の測定では延伸方向と同一方向の静的強度のみを調べた。破壊試験条件は、試験片温度を40°Cとし、延伸速度を50 mm/minとした。

2.4 加熱変形回復測定

一軸熱変形させた試験片を30°Cから150°Cまで等速加熱しながら、熱変形試験片の延伸方向の変形回復

を非接触レーザー変位計 (キーエンス製) により測定した。その際、昇温速度は1°C/minとした。

3. 実験結果

3.1 熱変形過程での冷却時における応力の変化

Fig. 1は、試験片を公称ひずみ0.5まで一軸熱変形させた後、急冷させる過程で発生した応力の時間変化を、熱変形温度 T_{form} 、変形時のひずみ速度 $\dot{\epsilon}$ および冷却を開始するまでの時間 t_r をパラメーターとして示したものである。この図の縦軸 σ は熱変形前の試験片の断面積を基準にして求めた公称応力であり、横軸は試験片を固定させたままを冷却させた際の経過時間を示している。熱変形試験片の冷却は、試験片の温度が40°Cに低下するまで行い、冷風による急冷の場合にはこの冷却時間として約3分間を要した。

比較のために、熱変形を与えていない試験片において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 の曲線)。なお、この急冷過程で試験片形状の目視観察を行ったが、不均一な熱収縮は見られなかったので、冷却過程で検出された引張応力は、試験片に均一に働いたと考えられる。

$T_{\text{form}}=115^\circ\text{C}$ の場合の応力曲線を見ると、 $\dot{\epsilon}$ および t_r のいずれの組み合わせにおいても、最初は急な応力上昇を示すが、冷却時間の経過とともに応力上昇は緩やかになり、その後、曲線の傾きはほぼ一定となった。

いっぽう、 $T_{\text{form}}=130^\circ\text{C}$ の場合、いずれの $\dot{\epsilon}$ および t_r においても、冷却開始直前の応力はほとんど同じ値になっている。熱変形試験片を冷却させる過程では、最初応力曲線の傾きは $T_{\text{form}}=115^\circ\text{C}$ の場合と比

Fig. 1 Development of tensile stress in stretched and unstretched poly (methyl methacrylate) (PMMA) during quenching process

べて緩やかであるが、冷却時間の経過につれて曲線の傾きは大きくなり、長時間側ではほぼ一定の傾きとなった。長時間側における応力上昇の速度は $T_{\text{form}}=130^{\circ}\text{C}$ および 115°C ではほぼ同じであり、約 1.2 MPa/min となった。ただし、発生応力の大きさは $T_{\text{form}}=115^{\circ}\text{C}$ の場合のほうが 130°C の場合より常に高かった。熱変形を与えていない試験片の熱収縮のみによる応力の変化（点線）を見ると、 $T_{\text{form}}=115^{\circ}\text{C}$ および 130°C のいずれの場合も、初期応力がゼロである以外、応力の上昇過程は熱変形試験片の場合とよく似ていることがわかる。

次に、試験片を 40°C まで徐冷した場合の応力上昇の結果を Fig. 2 に示した。ただし、Fig. 1 の場合と同様に、比較のため、熱変形を与えていない試験片において熱収縮のみにより生じる応力の変化についても測定を行った（図中の Unstretched の曲線）。なお、この徐冷過程でも試験片形状の目視観察を行ったが、不均一な熱収縮は見られなかった。冷却過程で検出された引張応力は、試験片に均一に働いたと考えられる。冷却時間の短時間側では、熱変形試験片の温度がまだ比較的高いため、応力上昇よりも応力緩和が優先し、結果として応力上昇は起こらない。

時間が経過して試験片温度が次第に低下すると、時間に対して応力が直線的に上昇し、その傾きは $T_{\text{form}}=115^{\circ}\text{C}$ および 130°C のいずれの場合もほぼ同じ値（約 0.16 MPa/min ）になった。発生応力は $T_{\text{form}}=115^{\circ}\text{C}$ の方が常に高い値を示した。熱変形を与えていない試験片の熱収縮のみによる応力の変化（点線）を見ると、ゼロの初期応力から出発してその後の応力上昇は熱変形試験片の場合と同様の傾きであることがわかる。

Fig. 2 Development of tensile stress in stretched and unstretched PMMA during gradually cooling process

3.2 熱変形試験片の静的強度

$t_r=10\text{ s}$ と $t_r=100\text{ s}$ の場合の実験結果に差異がみられなかった。本節では $t_r=10\text{ s}$ の場合に得られた静的強度について述べることにする。

熱変形を加えていない未変形試験片、およびゴム状態温度 $T_{\text{form}}=130^{\circ}\text{C}$ でひずみ 0.5 まで一軸延伸し、 $t_r=10\text{ s}$ 後に徐冷および急冷させた熱変形試験片を温度 40°C において破断まで等速一軸延伸した。その際の応力-ひずみ曲線を Fig. 3 に示す。なお、未変形試験片と熱変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 130°C まで上げ、その後急冷あるいは徐冷により室温にまで冷却した。

静的破壊試験の結果、未変形試験片に対する急冷と徐冷の効果にはほとんど差が認められなかった。図では未変形試験片の静的強度として急冷の場合の結果のみを示している。図の縦軸 σ および横軸 ϵ は未変形試験片および熱変形試験片のゲージ部寸法を基準にし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。

まず、図中の○は、上述のように熱履歴のみを与えた未変形試験片の破断点を示している。図から明らかなように、未変形試験片はすべて降伏点以前にぜい性的に破断した。これに対し、熱変形試験片の場合には、図中に示したいずれの熱変形条件の場合でも、およそ 0.05 付近のひずみで降伏点を示し、その後、応力が減少し、かなりの延性を示した後に破断した。

熱変形試験片に対する冷却速度の効果については、徐冷した熱変形試験片の方が急冷したものと比べて降伏点における応力が高くなったが、破断ひずみについ

Fig. 3 Tensile stress-strain curves for stretched and unstretched PMMA obtained at 40°C and at a tensile rate of 50 mm/min (Stretched specimens were prepared at a thermoforming temperature of $T_{\text{form}}=130^{\circ}\text{C}$ and a strain rate of $\epsilon=1.0 \times 10^{-1}\text{ s}^{-1}$)

Fig. 4 Tensile stress-strain curves for stretched and unstretched PMMA obtained at 40°C and at a tensile rate of 50 mm/min (Stretched specimens were prepared at $T_{\text{form}}=115^{\circ}\text{C}$ and $\dot{\epsilon}=1.0\times 10^{-1}\text{s}^{-1}$)

ては差が認められなかった。熱変形時のひずみ速度と破断ひずみの関係についても、この結果からは明確な差異は見受けられなかった。以上の結果から、 $T_{\text{form}}=130^{\circ}\text{C}$ で熱変形させた試験片の延伸方向の静的強度は、未変形試験片に比べてはるかに向上していることがわかった。

ガラス転移領域の温度である $T_{\text{form}}=115^{\circ}\text{C}$ において、ひずみ 0.5 まで延伸し $t_r=10$ s 後に徐冷および急冷させた熱変形試験片の静的破壊試験結果を未変形試験片（ただし、熱履歴を合わせるために 115°C まで加熱して急冷）の静的強度と併せて、Fig. 4 に示した。

Fig. 6 Tensile stress-strain curves for stretched and unstretched PMMA obtained at 40°C and at a tensile rate of 50 mm/min (The stretched specimens had been provided with strains of 50%, 70% and 100% at $T_{\text{form}}=115^{\circ}\text{C}$ and $\dot{\epsilon}=1.0\times 10^{-1}\text{s}^{-1}$ and quenched)

Fig. 5 Tensile stress-strain curves for stretched and unstretched PMMA obtained at 40°C and at a tensile rate of 50 mm/min (The stretched specimens had been provided with strains of 50% and 70% at $T_{\text{form}}=130^{\circ}\text{C}$ and $\dot{\epsilon}=1.0\times 10^{-1}\text{s}^{-1}$ and quenched)

この温度で熱変形させた試験片の応力-ひずみ曲線は、 130°C で熱変形させたものと同様に降伏点を示したが、降伏点以降の応力は $T_{\text{form}}=130^{\circ}\text{C}$ の場合に比べてあまり降下しない場合が多い。破断ひずみについては、 $T_{\text{form}}=130^{\circ}\text{C}$ で熱変形させたものと比べて小さくなることがわかる。ただし、未変形試験片の破断がぜい性的であるのに比べ、 $T_{\text{form}}=115^{\circ}\text{C}$ で熱変形させた試験片の破断は延性的である。したがって、ガラス転移領域の温度で変形を加えた試験片の場合にも、未変形試験片に比べて静的強度の向上が認められることがわかる。

次に、熱変形時のひずみの大きさを変えた場合の熱変形試験片の静的破壊特性を見てみよう。Fig. 5 は、 $T_{\text{form}}=130^{\circ}\text{C}$ において、ひずみ 0.5 および 0.7 を与え $t_r=10$ s 後に急冷させた熱変形試験片の静的破壊試験の結果である。ひずみが 0.7 の熱変形試験片では、ひずみが 0.5 の熱変形試験片と同様に、降伏点ならびにその後の応力降下を示し、再び応力が上昇する過程で延性的に破断した。ただし、ひずみが 0.5 の場合と比較すると、ひずみ 0.7 の熱変形試験片の破断ひずみはさらに大きくなっていることがわかる。しかし、降伏点については、ひずみ 0.7 の熱変形試験片は 0.5 のものと比べて降伏応力および降伏ひずみはともに低くなった。

Fig. 6 は、 $T_{\text{form}}=115^{\circ}\text{C}$ において種々のひずみを与え $t_r=10$ s 後に急冷させた熱変形試験片の静的破壊試験の結果を示している。この場合、熱変形時のひずみが大きいほど破断時の応力が高くなったが、破断ひ

ずみおよび降伏応力については熱変形時のひずみによる差は見られなかった。

3.3 熱変形試験片の加熱変形回復

熱変形を与えた高分子のひずみエネルギー状態を調べるために、熱変形試験片を等速で加熱し、その際の熱変形時の延伸方向と同一方向の変形回復量を測定する実験を行った。Fig. 7 は、熱変形時の温度および冷却条件をパラメーターとして、0.5 のひずみまで一軸で熱変形させ、 $t_r = 10$ s 後に急冷させた試験片を加熱変形回復させたときの結果を示したものである。ここで、縦軸の dR/dT は温度上昇に伴う変形回復率速度であり、 R は、熱変形後に室温において測定した残留変形量 l_p により規格化された変形回復率であり、次式により定義される。

$$R = s(T)/l_p \quad (1)$$

ここに、 $s(T)$ は等速加熱した際、温度 T において回復している正味の変形回復量である。すなわち、この $s(T)$ は、レーザー変位計で実測した熱変形試験片の変形回復量から、未変形試験片を用いてあらかじめ測定しておいた熱膨張量を差し引いた回復長さである。いずれの T_{form} あるいは冷却条件 (×印および+印の場合については後述) においても、変形は T_g よりも若干低温側から回復し始め、 T_g 以上の温度域で回復率速度の鋭いピークが現れた。しかし、 T_g より低温側で一軸延伸した PMMA を変形回復させたときに認められる T_g 以下の温度域における回復速度のピーク³⁾は、Fig. 7 の結果には認められなかった。すなわち、熱変形試験片の加熱変形回復はすべて T_g 近傍の比較的高い温度域でのみ生じたことになる。なお、加熱変形回復測定終了時には、いずれの熱変形条件による試験片の場合にも、熱変形によって凍結されたひず

Fig. 7 Deformation recovery curves at heating of PMMA stretched at temperatures of 115°C and 130°C with different cooling rates

み (残留ひずみ) は加熱によって 100% 回復しており、したがって、熱変形の際に分子鎖のからみあいのほぐれは生じなかったと判断される。

Fig. 7 をさらに詳しくみると、熱変形温度の低い $T_{form} = 115^\circ\text{C}$ の場合の方が、 $T_{form} = 130^\circ\text{C}$ の場合と比べて変形回復開始温度がやや低くなった。また、冷却条件による違いについて見てみると、急冷試験片の方が徐冷試験片と比べて変形回復開始温度が若干低温側へシフトしていることがわかる。冷却過程における熱収縮によって発生する応力の上昇が高分子構造に及ぼす影響を調べるために、延伸完了後、冷却を開始するまでに 10 s 置いて、この直後に試験片の荷重を除き、除荷と同時に急冷した試験片の加熱変形回復測定結果も示した (図中の Unrelaxed 曲線)。変形回復が

Fig. 8 Deformation recovery curves at heating of PMMA stretched by strains of 50% and 70% at 130°C

Fig. 9 Deformation recovery curves at heating of PMMA stretched by strains of 50%, 70% and 100% at 115°C

始まる温度に注目すると、いずれの熱変形温度 T_{form} についても変形の拘束が無い状態で冷却した熱変形試験片の方が、急冷過程で応力の上昇がみられた熱変形試験片と比べて変形回復開始温度は幾分高くなった。

熱変形時のひずみ速度が $\dot{\epsilon}=1.0 \text{ s}^{-1}$ の場合、および冷却開始までの時間を $t_r=100 \text{ s}$ にした場合についても、同様に加熱変形回復実験を行った。その結果、変形回復曲線の挙動としては Fig. 7 とほぼ同じ実験結果が得られた。

$T_{\text{form}}=130^\circ\text{C}$ の場合について、熱変形時のひずみの大きさが異なる熱変形試験片の加熱変形回復の結果を Fig. 8 に示した。この結果から明らかなように、変形時のひずみを大きくしても、加熱変形回復曲線のピークが現れる温度は、 T_g より高温側の温度域のみであることがわかる。同様の結果は、Fig. 9 に示したように、 $T_{\text{form}}=115^\circ\text{C}$ とし、変形量を変えた場合にも得られた。

4. 考 察

4.1 冷却時の応力上昇

まず、冷却直前の応力 (Fig. 1 の cooling time=0 の応力) を見ると、 $T_{\text{form}}=130^\circ\text{C}$ の場合は、いずれの熱変形条件についても冷却開始直前の応力はほぼ同じ値になっている。これは、 $T_{\text{form}}=130^\circ\text{C}$ において PMMA に変形を加えると、10 s よりも短時間側で応力緩和の転移領域を通過してしまっており、その後は緩和弾性率曲線のゴム状平坦領域に対応する応力が長時間側まで維持されるためであると考えられる。

次に、冷却過程での応力の変化について検討してみよう。急冷した場合の結果 (Fig. 1) における未変形試験片と熱変形試験片の両者の応力上昇を比べてみると、冷却時間に対してほぼ平行に上昇していることがわかる。同様の傾向は、試験片を徐冷した結果 (Fig. 2) にも見られる。したがって、熱変形させた試験片を変形を固定したまま冷却した際の応力上昇量は、冷却の初期に熱変形試験片に残存している応力に冷却過程で試験片の熱収縮によって生じる応力が加わったものであることがわかる。

さらに、熱変形した試験片について検討してみると、 $T_{\text{form}}=115^\circ\text{C}$ の場合は急冷開始と同時に応力が急上昇するが、 $T_{\text{form}}=130^\circ\text{C}$ の場合は応力上昇が緩慢である。これは、ガラス転移領域の温度である $T_{\text{form}}=115^\circ\text{C}$ の場合、熱変形試験片の温度が急速にガラス転移温度を通過してガラス領域に入り、応力緩和することなく熱収縮による応力上昇が生じるためであると考えられる。

これに対し、ゴム状態である $T_{\text{form}}=130^\circ\text{C}$ の場合

には、ガラス転移領域を通過してガラス領域に入るまでに若干の時間があるため、この間に生じる応力緩和が熱収縮による応力上昇より勝るためであると考えられる。徐冷の場合の Fig. 2 では、 $T_{\text{form}}=115^\circ\text{C}$ および 130°C のいずれの場合も、ガラス転移領域からガラス領域へ入るまでに急冷の場合よりも多くの時間が経過するため、この間に応力緩和が進行し、応力上昇の始まりが遅れる結果になっている。なお、今回の実験で得られた熱収縮による応力の大きさは 10 MPa 未満であり、この値は Figs. 3~6 に現れている降伏応力の大きさ (70~80 MPa) に比べればさほど高い応力値ではないことがわかる。

4.2 熱変形試験片の静的強度と高分子構造の関係

一軸熱変形試験片を破断するまで延伸した結果、変形方向の破断ひずみは熱履歴だけを与えた未変形試験片に比べてかなり大きくなった (Figs. 3, 5)。このように、 T_g よりもある程度高い温度において一軸熱変形を行うことにより、アクリル板の静的強度は冷却の際の引張応力の発生にもかかわらず上昇することが明らかになった。この静的強度の向上に関与する因子について考察するため、まず熱変形試験片の高分子構造について加熱変形回復のデータを基にして検討してみたい。

Oleynik¹⁾ は、ガラス転移温度よりも低温側において塑性変形させた数種のガラス状高分子を室温から T_g より高い温度にまで等速加熱する過程で加熱変形回復測定を行い、 T_g より低温側と高温側に一つずつ変形回復速度のピークが現れることを示した。また、加熱変形回復実験と合わせて行った DSC 測定により、低温側の回復ピークにはエンタルピー放出が付随し、高温側のピークにはエンタルピー吸収が付随することを明らかにした。これらの結果について、Oleynik は、低温側の回復ピークはひずみエネルギーが局在化して蓄積されていることを示し、高温側のピークは分子鎖のエントロピックな変形に対応していると説明している。

Adams ら²⁾ も同様の実験結果を報告している。 T_g 以下の温度域で変形が回復する現象について、Adams らは、塑性変形により試験片の分子鎖が高ポテンシャルエネルギーのセグメント配置となっている系に T_g 以下の温度において熱エネルギーを与えると、セグメント配置が低ポテンシャルエネルギー側に転移し、系からエネルギーの放出が起こると提案した。筆者ら^{3),4)} は、PMMA について変形回復の低温側ピークと塑性変形試料の静的破壊特性との関係を調べ、低温側ピークが高温側にシフトするにつれて試料の破断ひずみは減少し、よりぜい性的に破断するようになることを示

した。したがって、低温側回復ピークの出現は、塑性変形試験片の中にひずみエネルギーが局在化して存在し、分子鎖が外力によってより切断されやすい状態にあることを示していると考えた。

以上に述べた加熱変形回復に関する Oleynik, Adams ら、および筆者らの実験と考察は、変形高分子の加熱変形回復を測定し、回復速度と温度との間の関係を解析することにより、変形高分子のひずみエネルギー状態について極めて有効な検討が可能であることを示唆している。

さて、今回の T_g 以上あるいはガラス転移領域の温度において変形を加えた試験片について行った加熱変形回復測定の結果を見てみよう。Fig. 7 に示した結果によれば、いずれの熱変形条件の場合の変形回復曲線にも $T_g(=116^\circ\text{C})$ より低温側の回復ピークは現れていない。つまり、今回の熱変形試験片のひずみの大部分はエントロピー弾性的な変形によって占められており、静的破断強度に影響を及ぼすと考えられる局在化したひずみエネルギーは、ほとんどあるいは全く蓄えられていないと考えられる。ただし、 $T_{\text{form}}=115^\circ\text{C}$ の場合の回復曲線は相対的に $T_{\text{form}}=130^\circ\text{C}$ の場合の回復曲線よりも幾分低温側にあり、したがって、 $T_{\text{form}}=115^\circ\text{C}$ の回復曲線には低温側における変形回復がある程度含まれているとも考えられる。

Fig. 4 および Fig. 6 に示したように、 $T_{\text{form}}=115^\circ\text{C}$ の場合の破断ひずみが全体として $T_{\text{form}}=130^\circ\text{C}$ の場合より小さくなっているのは、 $T_{\text{form}}=115^\circ\text{C}$ の回復曲線に含まれる低温側成分（すなわちひずみエネルギーの不均一分布）によるものとも考えることもできる。しかし、いずれにしても今回の一軸熱変形させた試験片の加熱変形回復測定では、 T_g 以下の温度域において明確な回復速度最大のピークは現れなかった。とりわけ、 $T_{\text{form}}=130^\circ\text{C}$ の場合には、局在化した形のひずみエネルギーはほとんど蓄えられていないと判断することができ、このような高分子構造の状態が熱変形試験片の静的破断ひずみの向上の一因として寄与していると考えることができる。

熱変形試料の高分子構造と静的強度との関係を議論する場合には、分子配向の効果について検討しておく必要がある。PMMA の場合、延伸によって試料の分子配向の程度が高くなると、初期弾性率の上昇、降伏応力の上昇、降伏後の顕著な応力上昇がみられることがわかってきている⁵⁾。しかし、Figs. 3 および 5 を見ると、今回の熱変形試験片にはこのような傾向が顕著には現れなかった。したがって、今回の熱変形条件においては、分子配向が静的強度に及ぼす影響は少ないと考えられる。なお、より大きい分子配向を与えた場

合の効果などについては、今後引き続き検討を進めたいと考えている。

4.3 熱変形試験片の表面状態

熱変形試験片の静的破壊特性に影響を及ぼす別の要因として、試験片の表面状態が考えられる。一般に、未変形試験片の表面にはミクロな傷が多数存在し、試験片に応力をかけると傷の近傍で応力集中が起こり、ついには試験片を破断させると考えられている。この試験片表面に存在する傷の形状が熱変形によって変化することを検討するために、未変形試験片の試験部中央に直径 3 mm の穴を開け、熱変形による穴の形状変化を観察した。その結果、熱変形によって穴が延伸方向に楕円形に伸び、延伸方向に対し垂直な方向での穴の曲率が大きくなった。延伸方向に対して垂直方向での穴の曲率が大きくなったことから、試験片表面に存在するミクロな傷が未変形時には鋭いものであったとしても、ゴム状態で変形を加えると、傷の形状はなだらかになり、鋭さを失ってしまうことになると考えられる。したがって、熱変形試験片の表面状態は未変形試験片に比べてむしろ改良されていると考えることができ、このような表面状態もまた熱変形試験片の静的破断強度の向上に寄与している要因になっていると判断することができる。

5. 結 言

最も簡単な熱成形モードの一つである T_g 以上の温度で一軸熱変形させた PMMA の延伸方向の静的破断ひずみは、変形後の急冷過程で試験片に引張応力が発生するにもかかわらず、未変形試験片の静的破断ひずみと比べて大幅に向上した。熱変形試験片の加熱変形回復測定を行った結果、熱変形試験片には試料破壊の一因と考えられる局在化したひずみエネルギーの存在は認められなかった。熱変形試験片のこのような高分子構造に加え、熱変形試料の表面状態も未変形試料に比べて熱変形により改良されると予想されるため、これらの因子が熱変形試料の静的破断強度の向上に大きく寄与したと考えられる。

参 考 文 献

- 1) Oleynik, E.: *Prog. Colloid Polym. Sci.*, **80**, 140 (1989)
- 2) Adams, G. W. and Farris, R. J.: *Polymer*, **30**, 1824 (1989), *ibid.*, **30**, 1829 (1989)
- 3) 塚本晃久, 吉岡真弥, 南斎征夫: 日本機械学会第 71 期通常総会講演会論文集, No. 940-10, **II**, 367 (1994)
- 4) Yoshioka, S., Nanzai, Y.: 日本機械学会第 72 期通常総会講演会論文集, No. 95-1, **VI**, 82 (1995)
- 5) 南斎征夫他: 日本機械学会第 73 期通常総会講演会に発表予定