

ポリマーアロイの動的粘弾性測定 I

— ABS樹脂 —

応用技術部 大久保信明

1. はじめに

ABS樹脂は、汎用高分子材料の一つとして、自動車部品や家電製品などのほか、さまざまな日用品にいたるまで幅広い分野で用いられています。

ポリスチレンなどの非晶性ポリマーにゴム成分をブレンドすることにより、耐衝撃性を向上させる試みは1940年代に完成し、ABS樹脂をはじめとする耐衝撃性高分子材料が開発されています。これらの耐衝撃性高分子材料は、ポリスチレンなどのガラス状ポリマーが連続相となり、ゴム状ポリマーが粒子状分散相を形成する二相分離構造になっています。

ABS樹脂は、図1のようなアクリロニトリル(A)、ブタジエン(B)、およびスチレン(S)の3成分で

構成され、図2のようにAS樹脂相(アクリロニトリルとスチレンの共重合体)を連続相とし、アクリロニトリルとスチレンをグラフト共重合させたポリブタジエンゴム相を分散相とする、いわゆる海島構造のポリマーアロイです^{1,2)}。またABS樹脂は、ポリブタジエンやアクリロニトリルの含有率、またはアクリロニトリル-スチレン樹脂相の分子量を調節することにより、耐衝撃性や剛性などの材料特性を任意に変えることができ、目的に応じた品質設計が可能です。

今回は、動的粘弾性測定によるポリマーアロイのキャラクターゼーションの応用例として、ABS樹脂の測定例を紹介します。

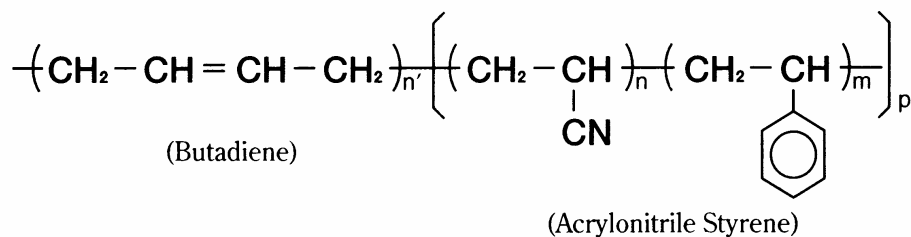


図1 ABS樹脂の化学構造式

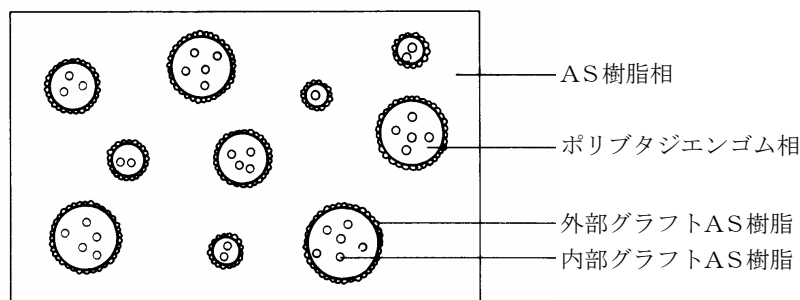


図2 ABS樹脂の相分離構造 (模式図)

2. 実験

試料は、メーカーの異なる3種類のABS樹脂で、いずれの試料も厚さ2～3mmの市販の板材(成形品)を用いました。

装置は、SDM5600HレオステーションにDMS 120粘弾性スペクトロメータ(ベンディングモジュール)を接続して使用しました。測定条件は、変形モードを曲げモードとし、測定周波数は0.5, 1, 2, 5, および10Hzの5種類としました。測定温度範囲は-150℃から200℃までとし、昇温速度2℃/minで測定しました

3. 測定結果

図3～5に、3種類のABS樹脂の粘弾性スペクトルを示します。これらは、温度分散と周波数分散の同時測定の結果で、0.5Hzから10Hzまでの5種類の周波数における E' , E'' , および $\tan \delta$ 曲線です。図3～5の各測定結果では、100～200℃付近に約3桁におよぶ E' の低下とともに、 E'' 曲線と $\tan \delta$ 曲線にピークが観測されます。これは、ABS樹脂中のマトリックス成分であるAS樹脂相の主分散(ガラス転移)によるものと考えられます。さらに、-120℃から-40℃にわたって微少な E' の低下とともに E'' 曲線と $\tan \delta$ 曲線に3つの小さなピークが観測されます。これは、いずれのピークも周波数依存性が認められることから、帰属の異なる3種類の緩和現象をとらえたものと考えられます

図6に、図3～5の各測定結果における測定周波数1Hzの E' 曲線と E'' 曲線を示します。AS樹脂相の主分散(ガラス転移)によるものと考えられる100～120℃付近の E' の低下と E'' 曲線のピークについては、 E' の変化量や E'' ピークの温度および弾性率ともにほぼ同じ値が得られていることから、いずれの試料においてもAS樹脂相についてはほぼ同じ組成であることが推定されます。また-120℃から-40℃に見られる副分散については、 E' 曲線、 E'' ピークともに3つの試料で若干の違いが見られます。

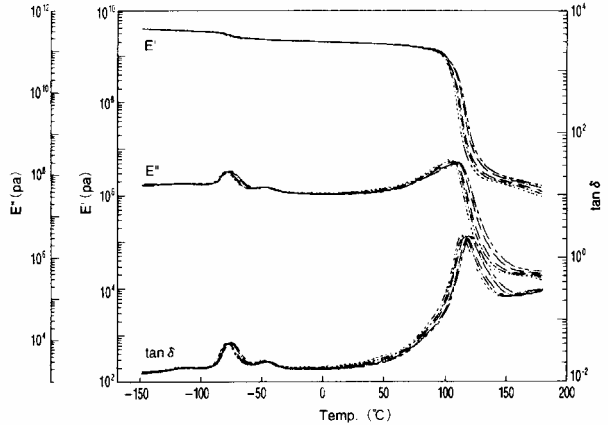


図3 A社製ABS樹脂の粘弾性スペクトル

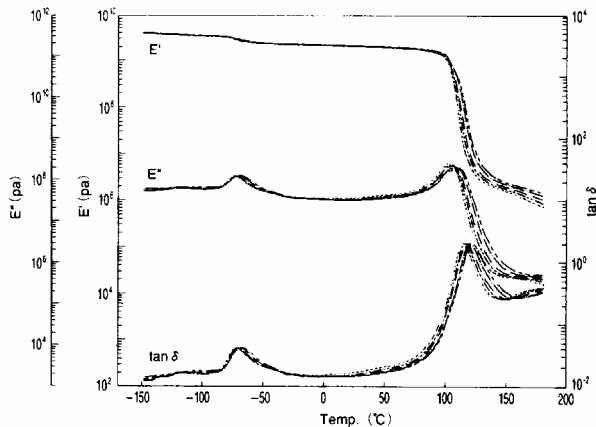


図4 B社製ABS樹脂の粘弾性スペクトル

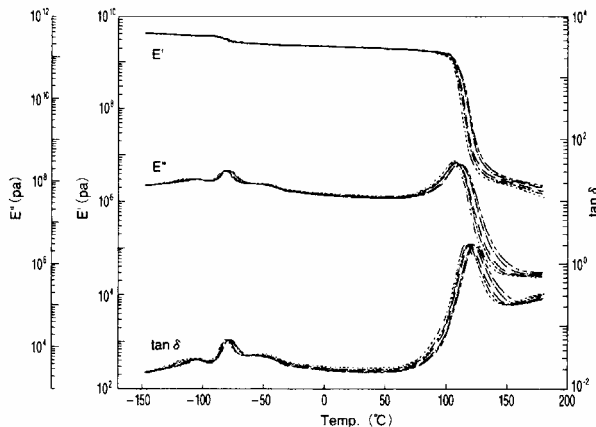


図5 C社製ABS樹脂の粘弾性スペクトル

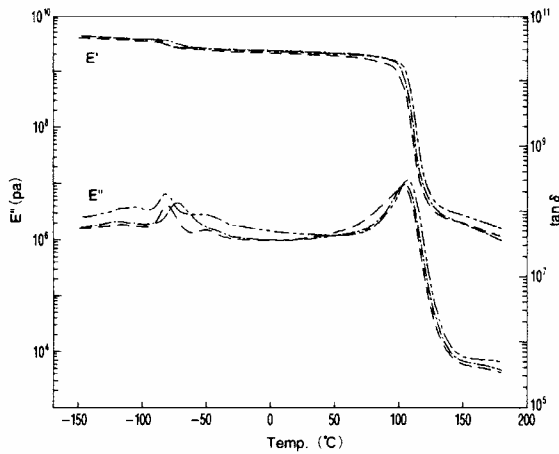


図6 各試料におけるE'曲線とE''曲線の比較

測定周波数：1 Hz
 -----：A社
 - - - - -：B社
 ·······：C社

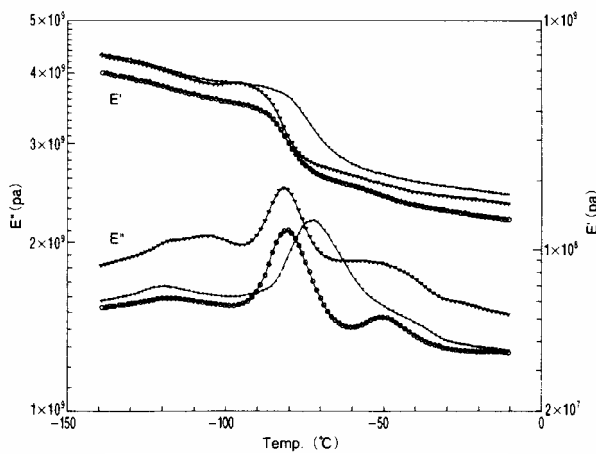


図7 各試料の副分散域におけるE'曲線とE''曲線の比較

測定周波数：1 Hz
 ○○○○○○○○○○：A社
 ×××××××××××：B社
 ▼▼▼▼▼▼▼▼▼：C社

この副分散について、さらにデータを拡大し比較した結果を、図7に示します。E'曲線の比較では、いずれの試料についても-90~60°C付近に弾性率の低下が見られます。これは、ポリブタジエンゴム相の主分散(ガラス転移)によるものと考えられます。またE''曲線の比較では、3つのピークの真ん中のピークは、E'が変化している温度域と対応していることから、主にポリブタジエンゴム相の主分散をとらえたものと考えられます。E'曲線、E''曲線ともに、3つの試料でポリブタジエンゴム相の主分散の温度や大きさに若干の違いが見られます。これは、ポリブタジエンゴム相の分散状態の違い、または界面の構造や界面相の分子運動の違いなどが起因していると考えられます。

4. おわりに

今回は、ポリマーアロイの動的粘弾性測定の実用例として、ABS樹脂の測定例を紹介しました。

メーカーの異なる3種類のABS樹脂について測定した結果、マトリックス成分であるアクリロニトリル-スチレン樹脂相については、3種類の試料ともにほぼ同じ成分であることが推察されました。また副分散については、ポリブタジエンゴム相の分散状態が異なっていることによるものと思われる違いが見られました。

参考文献

- 1) 「プラスチック」編集部編，プラスチック活用ノート，工業調査会（1987）
- 2) 実用プラスチック事典編集委員会編，実用プラスチック事典，産業調査会（1993）