ABS 樹脂の電子顕微鏡による構造解析*

加 藤 嵩 一**

An Electron Microscope Study on Structure-to-Properties Relationship in ABS Polymers

by

Koichi KATO

(Toray Industries, Inc., Otsu)

1 ABS 樹脂の2相不均一構造の電顕による可視化

ABS, HIPS, MBS, HIPVC など一連のゴム強化プラスチックはその製造方法がそれぞれ異なっているが、構造的にこれを見ると剛いガラス成分の連続相の中に柔らかいゴム成分が微細な粒子の形で分散した2相不均一系である点において共通している。

耐衝撃性プラスチックの開発の歴史において最初に登場した High Impact Polystyrene (HIPS) はゴム(ポリブタジエン)をスチレンモノマーに溶解した状態から出発し、バルク重合および懸濁重合の方式によってつくられる。スチレンの重合が進行する過程でゴム成分が相分離を起こして分散相を形成する。一般にこの場合のゴム相の大きさは数ミクロンのオーダーであり、それ以上粒子を小さくすると望ましい衝撃強度が得られないことが経験的に知られている。したがって、HIPS の内部構造の観察には光学顕微鏡、とくに位相差顕微鏡が充分有効に利用できる (Traylor 1961)。

これに反し ABS の場合は大部分架橋ポリブタジエンのラテックスを出発原料としてこれにガラス成分(アクリロニトリルおよびスチレン)を乳化重合条件の下で重合させる方式をとるため、そのゴム粒子相の大きさは HIPS のそれに比べてはるかに小さく、もはや光学顕微鏡の能力をもってしては充分な観察ができない。

Fig. 1, 2 にそれぞれ HIPS と ABS の厚さ3ミクロンの切片標本の位相差顕微鏡写真を示す。ゴム成分の屈折率がガラス成分のそれより小さいため、ゴム粒子は周囲より明るいコントラストをもった形で観察される。HIPS と ABS の構造の違いが明りょうに表われている。

Fig. 1.

Fig. 2.

ABS の構造観察に解像力の高い電顕を応用することの必要は以上のことから明らかであるが、これにはテクニック上の大きい困難があった。柔らかいゴム粒子を含むために電顕観察のための超薄切片標本をつくるのが不可能であることおよびゴム相とガラス相の間に充分な像コントラストが得られないこと、この2点であった。初期の研究者がもっぱら試料の破断面から表面レプリカ標本をつくることによって内部構造の電顕観察を試みたのはこの理由によるものである。

ところが HIPS にせよ ABS にせよ使用されているゴムがブタジエンをベースとした不飽和ゴムであるため、幸いにして医学生物学領域の電顕テクニックに

* 原稿受理 昭和44年8月25日

** 東レ(株)開発研究所 大津市園山

において古くから用いられてきた四酸化オスミウム（以下 OsO_4 とかく）の特異的な反応を利用することによって上記の困難を一挙に克服することができた (Kato²⁾, 1965, 1967⁴⁾, 1967⁵⁾).

すなわち、 OsO_4 の約 1% 水溶液に樹脂試料片を浸漬して常温 1 夜、あるいは 50°C 内外に昇温すれば 2 ないし 3 時間おくと試料表層数ミクロンの厚さの範囲にあるゴムは OsO_4 による固定および染色作用を受ける。つまりゴムの不飽和結合部位に対して OsO_4 の酸化作用が起こり本来の弾性的性質を失ってもはや超薄切片操作を妨げない（固定効果）。しかも得られた切片上でゴム相には重金属 Os の選択的沈着により周囲のガラス相に対してきわめて高い電子線像コントラストが与えられた結果になる（染色効果）。 OsO_4 分子が非極性でプラスチック材料に対して予想以上の強い浸透力を有することがこの方法を可能にする。

この OsO_4 固定染色法はなんらの包埋操作を用いることなく直接試料塊からウルトラミクロトームに取り付けるに適した大きさと形状の試験片を切り取り、安全カミソリの刃で切断すべき先端を慎重にトリミングして先端が 0.5 mm 平方以下の面積をもったピラミッドに仕上げる。この試験片を上記のように OsO_4 溶液に入れ、固定染色を施したのちウルトラミクロトームにつけて切断する。300~400 Å の厚さの切片を連続して得ることは容易である。 OsO_4 の作用の及んだ表層を通過するとたちまち切れなくなる。

トリミングによってピラミッドを仕上げるときに、若干の考慮を加えることによって原試料の特定の部分を特定の方向に切断した切片にすることができる。このことは後述するメッキ加工、成形異方性の問題に関連して重要であり、またその際マジックインキ塗布法が大いに役にたつ。

ゴム強化プラスチックの製造方法には冒頭にあげたバルクないし懸濁重合法、乳化重合法のほかラテックスブレンド法、機械的ブレンド法など各種のものが、それに応じて樹脂内部でのゴムの分散形態、ゴム粒子の形状ならびに個々の粒子内部のさらに微細な構造デテールが変化する。連続ガラス相にもなんらかの構造が現れることもある。

OsO_4 固定染色法の成功によりこれら複合材料の構造的特徴を一方では重合条件と対応づけ、他方では成形加工性あるいは最終用途における性質や挙動と関連づけて理解することが可能になった。以下代表的な例をあげてそれらの成果を説明する。

Fig. 3 は最も普通の ABS のタイプである。 OsO_4 染色を受けたゴム粒子が大小の分布を示すほか、それが単純な球でなく、粒子内部に多孔組織をもち、表面

Fig. 3.

Fig. 4.

Fig. 5.

Fig. 6.

も複雑である。これにはガラス成分の種類や組成、重合触媒の種類などが密接に関係しているようである。

Fig. 4 は塩ビブレンド用 ABS の 1 例であり、ゴム粒子が小さく、ゴム含量の高いのが特徴である。

Fig. 5 はラテックスブレンドの 1 例であり、ゴム単位粒子の合着が見られるが、粒子自身に構造は生じていない。

Fig. 6 は機械的ブレンド方式によるものの 1 例でゴ

ム相の形態がまったく不規則である。この例では連続相の中に縞状構造が現れている。

2 ABS 樹脂の光学的性質

2相不均一構造をもち、しかも両相の屈折率が異なる以上外観的に不透明になるのは当然である。ABSの透明グレードをつくるためには分散ゴム粒子の大きさを光の波長に比べて充分小さくするか (Fig. 4 に示した塩ビブレンド用にはそのための考慮が見られる)、適当な第四の共重合成分とその組成比を選択して両相の屈折率をマッチさせるかの方法が考えられる。実際両方のタイプが市場に出ており、電顕観察により見わけられる。Fig. 7 は前者の例である。ゴム粒子の小形化は衝撃強度に対するゴム成分の寄与を犠牲にすることが避けられない。屈折率マッチング方式は第四成分による特性の変化を伴うと同時に屈折率の温度依存性がゴムとガラスとで異なることを考慮する必要がある。

Fig. 7.

3 ABS 樹脂のメッキ加工、とくに表面エッチパターンの観察

メッキ加工性は ABS のすぐれた特徴の一つである。メッキ工程は成形品表面のアルカリ洗浄、酸中和、重クロム酸硫酸混液を主体とした酸化剤によるエッチング、金属塩溶液による化学的活性化、化学的銅メッキ、電解銅メッキ等よりなるが、顕微鏡的に興味のあるのは上記の中のエッチング過程である。成形品表層に分布したゴム粒子が選択的に侵され、除去される結果として独特のエッチパターンを生じる。このエッチングの進行状態をプロフィールとしてとらえるためにはエッチ面に垂直な方向に切片をつくる必要がある。この操作を容易にするとともにエッチングによる表面の複雑な凹凸構造を保護する目的で油性マジックインキを塗布する方法を考案した (Kato 1968)。マジックインキ塗膜はエッチングの孔隙を忠実に充てんし、しかも OsO_4 による染色作用を受けて ABS のガラス成分に対しコントラストを生じあざやかな輪廓効果を与えることがわかった。

この研究から ABS メッキ膜の高い密着強度を説明するためにはメッキ膜と樹脂の間の化学的結合よりも

独特のエッチパターンに由来する物理的因子を重視したいわゆる Dovetail Theory が妥当であるとする結果を得た。同時に成形温度、金型温度、成形速度あるいは成形品のアニーリング処理により表面の残留ひずみを除くことのメッキはく離強度に及ぼす影響などがまったく合理的に解釈できるようになった。

Fig. 8, 9, 10 はそれぞれエッチング前、エッチング軽度のもの、強度のものの表面状態をプロフィールとして示している。写真上方の無構造な暗色部は原試料面に塗抹されたマジックインキの膜である。エッチされて脱落したゴム粒子のあとの孔隙に忠実に浸透していることがわかる。

Fig. 11 はエッチングがゴム粒子、とくに大形のゴム粒子を選択的に攻撃して内部へ向って進行する状況を模式的に示したものである。

ABS メッキのエッチパターンの観察には当初表面レプリカ法を用いた。しかし、この場合加熱圧着するモルディングレプリカ法や有機溶剤の介入するキャス

Fig. 8.

Fig. 9.

Fig. 10.

Fig. 11.

チングレプリカ法が応用できないので水溶性高分子である．PVA を使い，フィルミレプリカの方式で適用した⁶⁾．Fig. 12 にその 1 例を示す．射出成形品の場合金型に接する表層のゴム粒子は流動方向に伸長変形を受けており，レプリカに転写されたエッチ孔がその形状を再現している．この問題は次項の成形異方性に関して詳論される．

なお最近では走査型電顕が普及し，この種の表面観察にきわめて有効に利用されつつある．表面レプリカをとる必要なく，試料を直接観察にかけられる点ですぐれている．Fig. 13 は ABS エッチ面の走査型電顕写真の 1 例である（加藤 1967, 1969）¹¹⁾．

Fig. 12.

Fig. 13.

4 ABS 樹脂の成形異方性⁷⁾

プラスチックの射出成形品では一般に樹脂の流動に伴うポリマー分子の配向による異方性がかなり現われていろいろな問題を生じる．しかし，ABS のような 2 相系ポリマーではゴム粒子相の変形および配向による異方性が追加される．上記の Molecular Anisotropy に対して Phase Anisotropy と名づけるべきであろう．

Fig. 14 は射出成形品の表面層におけるこの種の異

Fig. 14.

方構造を表面に垂直で成形の流れ方向に平行な切片としてとらえたものである．金型に接する表層 5 ミクロンから 10 ミクロンにわたってゴム粒子は流れ方向に伸びた形をとり，成形によるひずみの残留を示す．この成形品を充分アニールすると表層のゴムはすべて正しい球形に復することが観察される．Fig. 14 は Fig. 12 の表面レプリカ写真と対応させることができる．

ABS の肉の薄い大形の成形品，たとえば洗面器でしばしば生じる層状はく離といわれるトラブルは金型内部での樹脂の流れの速度こう配が極端に大きくなったときに起こる異方性構造が原因であって，そのはく離部には Fig. 15 に示すようなきわめて興味ある流れ模様が見られる．この構造は金型に接する表面からかなり内部にはいったところに中心層に関して対称的に形成され，通常切片標本の偏光顕微鏡所見においてもっとも配向の強い層と一致する．Fig. 15 でおもしろいことはゴム粒子がまずその大小に応じてよりわけられ，その上でゴムが流線に沿って一直線（実は一平面）に配列していることである．しかし，個々の粒子は流れに対して傾斜した姿勢をとっている．大形のゴム粒子が集合した面は機械的に弱く，そこで雲母のへき開に似た層状のはく離をひき起こすのである（Kato, 1968）⁷⁾．

Fig. 15.

一般に成形品表層における異方性構造の観察は表面光沢やヘーズの問題とも密接に関連しているので成形条件の管理上大きい意味をもっている．

Fig. 16 は真空成形 ABS シートに見られる異方構造の例である．ゴム粒子の変形の状態は真空成形前の

Fig. 16.

予備加熱条件の適不適の良い指標となる。

5 ABS 樹脂の耐候性 (Gesner 1969)¹²⁾

ABS が多くの点ですぐれた性質のバランスをもっているにもかかわらず耐候性の点で劣るのは不飽和ゴムを含み、これが光酸化作用を受けやすいためである。一方 OsO_4 固定染色効果もまたゴム成分の有する不飽和と二重結合の存在に依存している。したがって、屋外暴露あるいは紫外線照射にかけた ABS 試料における光劣化の進行は OsO_4 染色像の変化として明瞭かつ迅速に検出される。しかし、その際の変化は単純に染色性が消失するだけのものではなく、かなり複雑である。それは OsO_4 による染色が必ずしも不飽和結合だけに特異的なものではないことを物語っている。

Fig. 17 はフェードメータ24時間照射した試料の照射面に垂直な切片である。写真左端の暗色の帯は照射面を指示するために OsO_4 染色処理の前に照射面に塗られたマジックインキ膜である。

Fig. 17.

この照射条件ですでに表面から約15ミクロン内部に染色性の低下したゴム粒子層が見られるが、それより表面に近づくとともに再び染色性が強化してくる。同時にゴム粒子内部の微細構造は崩壊し、またゴムのそばに別種の濃染性構造が出現している。

光劣化の進行と電顕像の変化はまだくわしい検討が加えられていない。しかし、試料片の厚さが2mm以上の不透明なものであればフェードメータの中での光源に向けた照射面だけに劣化が起こり、裏面はまったく変化しないこと、もし厚さ1mmくらいで試料が

透明になると表裏同様に劣化が進むこと、このとき照射面を酸素透過性の低い透明ポリマー膜で被覆すると照射面は変化せず、裏面のみから劣化が進むことがわかっている。つまり光劣化には酸素と短波長の光との両方が必要なのである。

ABS の場合表面の劣化層はきわめて少量で試料片の主力はまだまったく健全であっても実質上ゴム成分を含まない形に変化した表層のもろさが結局試料全体の衝撃強度を決定することになるのを Bucknall and Street (1968)¹³⁾ は巧妙なモデルを用いて証明した。

6 ABS 樹脂の機械的性質⁹⁾

剛くてもろいガラスポリマーに少量の柔らかいゴムポリマーが混合分散されることによって耐衝撃性の著しい向上がもたらされる。この耐衝撃性発現の機構こそゴム強化プラスチックの中心課題である。これに関与する重要な因子として両成分の間の Compatibility, 界面での接着性, ゴムのガラス転移温度, ゴム粒子の大きさ等があげられている。

また ABS の衝撃強度と試料の引張りあるいは折り曲げ変形時に現われるいわゆる白化現象が密接な関係にあることもわかった。

超薄切片標本の電顕観察は上記の白化現象の本体がガラス相に生じ張力方向に直角に走る OsO_4 可染性の筋状構造であることを示した。Fig. 18 は折り曲げによるきわめて初期的変化を示し、大形のゴムの表面にこの種の構造、つまりクレーズが発生し、ゴム粒子をつなぐ形に発達しているのがわかる。Fig. 19 はクレーズの平行的集団発生を示す。これに対し Fig.

Fig. 18.

Fig. 19.

Fig. 20.

20は落球衝撃試験で白化した部分では応力の性質に対応して大きいゴム粒子からクレーズが放射状に発生していることを示している。

結局ゴム強化プラスチックの強化機構を説明するものとして古く Merz, Claver, and Baer (1956)¹⁴⁾ 以来一般に受け入れられているクラック説 (Fig. 21)¹⁵⁾ は承認しがたい。そして最近 Newman and Strella (1965)¹⁶⁾, Rosen (1967)¹⁷⁾, Bucknall (1967)¹⁸⁾ 等が主張するクレーズ説 (Fig. 22) を支持したい。つまりクレーズとは単なるクラックではなく、ガラスポリマーの冷延伸構造である。このような冷延伸が張力方向に対してゴム粒子の赤道面を起点としておびただしい数で発生するところに衝撃エネルギー吸収の機構が存すると思いたい。

Fig. 21.

Fig. 22.

7 ABS 樹脂ラテックス粒子の超薄切片⁵⁾⁹⁾

ゴムラテックスをベースにして乳化重合法によってつくられる ABS の場合それから得られる樹脂の性質や挙動を理解するには単純にゴム、ガラス 2 相系とい

うとらえかたでは充分でない。とくにゴムポリマーにグラフト重合したガラスポリマーとグラフトしていない遊離のガラスポリマーを定量的にも形態的にも区別して考える必要がある。ゴム粒子の示す内部多孔組織や表面の凹凸構造はこれと関係がある。

Fig. 23 は Frazer (1966)¹⁹⁾ の論文から引用したものでゴムに対するガラス成分の反応比率と衝撃強度との関係がベースとするゴムラテックス粒子の大きさによってまったく変わることを示している。

Fig. 23.

このような問題の理解を求めるためには単に完成した ABS 樹脂の構造を調べるだけでなく、乳化重合を終わったあとの ABS ラテックス粒子を超薄切片に見る必要が痛感された。そこでこの目的のためにポリブタジェンラテックスと寒天の混合物で ABS ラテックスを包埋する方法を考案し、その応用を 2, 3 の問題に試みた。その結果はやや煩雑のきらいがあるのでここでは省略する。

8 OsO₄ 法の応用と限界⁹⁾

HIPS のような懸濁重合系におけるゴムとガラスの相分離および相反転を通しての形態形成過程の観察は興味ある結果を与えるものと期待される。

ゴム・ガラスブロックコポリマー試料に対する OsO₄ 法の応用成果はとくにおもしろく今後の展開が予想される。Matsuo (1968)²⁰⁾, Bradford and Vanzo (1968)²¹⁾ 等の S-B 系のほか 京都大学河合教授等によるイソプレン・スチレン系 (1968)²²⁾ にも OsO₄ 法は同様に応用す

Fig. 24.

Fig. 25.

ることができる。Fig. 24, 25はその例であり、前者はイソブレン30：スチレン70の比率のブロックポリマー、後者は50：50に近い比率である。ブロック比の変化に応じて一方の相が孤立した球状分散相、孤立した棒状相、両相交互に積層したラメラ相と規則正しく変化する。これに対する理論的取り扱いが河合教授等により与えられつつある。

この方向の研究は今後高分子組織学と称すべき高分子材料研究の一分野を形成することを期待したい。

最後に OsO_4 染色反応がゴムの二重結合に依存していることは明らかである。したがって、この固定染色効果は不飽和ゴムラテックス試料の電顕観察に利用できる (Kato 1965, 1966)。

その反面飽和ゴム系には成立しない。ABS の耐候性改善のためにアクリルゴムあるいは EPR を用いた強化プラスチックが市場に現われつつある。これらに対して、 OsO_4 法は無効である。

しかし、また OsO_4 染色が二重結合のみに限るものでないことも明らかである。すでにガラスポリマー中に発生したクレーズが染まる事実が見られた。光劣化したゴムにも改めて染色性が出現した。その他検討すればこの試薬を合成高分子材料に対する電子線染色剤として用いる可能性はまだまだあるように思われる。

本総説は材料学会昭和44年5月学術講演会(京都)において行なった特別講演の要点をまとめたものであ

る。講演の機会を与えていただいた京大河合弘迪教授に謝意を表する次第である。

(昭和44年5月21日 日本材料学会第18期総会講演会にて講演)

参 考 文 献

- 1) Kato, K., J.E.M., **14** (3), 219 (1965).
- 2) Kato, K., J.E.M., **14** (3), 220 (1965).
- 3) Kato, K., Polymer Letters, **4**, 35 (1966).
- 4) Kato, K., Polymer Eng. Sci., **7** (1), 38 (1967).
- 5) Kato, K., Kolloid-Z., **220** (1), 24 (1967).
- 6) Kato, K., Polymer, **8** (1), 33 (1967).
- 7) Kato, K., Polymer, **9**, 225 (1968).
- 8) Kato, K., Polymer, **9**, 419 (1968).
- 9) Kato, K., Japan Plastics, **2** (2), 6 (1968).
- 10) Traylor, P.A., Anal. Chem., **33**, 1 629 (1961).
- 11) 加藤嵩一, プラスチックス, **18** (11), 52 (1967); **20** (7), 7 (1969).
- 12) Gesner, B.D., SPE Journal, **25** (1), 73 (1969).
- 13) Bucknall, C.B., and D. G. Street, J. Appl. Polymer Sci., **12**, 1 311 (1968).
- 14) Merz, E.H., G.C. Claver, and M. Baer, J. Polymer Sci., **22**, 325 (1956).
- 15) Basclekis, C.H., "ABS Plastics" (1964).
- 16) Newman, S., and S. Strella, J. Appl. Polymer Sci., **9**, 2 297 (1965).
- 17) Rosen, S.L., Polymer Eng. Sci., **7**, 115 (1967).
- 18) Bucknall, C. B., Brit. Plastics, Nov. 118, Dec. 84 (1967).
- 19) Frazer, W. J., Chem. & Ind. Aug., **13**, 1 399 (1966).
- 20) Matsuo, M., Japan Plastics, **2** (3), 6 (1968).
- 21) Bradford, E.B., and E. Vanzo, J. Polymer Sci., A-1, **6**, 1 661 (1968).
- 22) Kawai, H., et al. Polymer Letters, **6**, 75 (1968).

なお、雑誌プラスチック(工業調査会発行)の1967年から1968年にかけて ABS 関係の詳細な報文を連載しているので参照いただきたい。