ABS 樹脂のフロン吸収挙動と環境応力破壊現象†

関 口 正 之* 横 田 穰*
尾 畑 寛* 木 村 慎 一**

Fron Absorption Kinetics and Environmental Stress Cracking of ABS Polymer

by

Masayuki SEKIGUCHI*, Yutaka MAKITA*, Yutaka OBATA*
and Shinichi KIMURA**

It is generally known that crazing and/or cracking sometimes occurs on the surface of glassy polymers in contact with solvent. In this report, this environmental stress cracking (ESC) in ABS polymer-fron system was studied from the standpoint of sorption-diffusion kinetics. The absorption behavior of fron into ABS polymer was explained by CASE II transport followed by Fickian type diffusion in a short period. The absorption velocity, defined by the slope of weight gain curve in CASE II region, increased with the decrease of AN content, and a clear correlation between the absorption velocity and critical strain in solvent cracking test was observed. The creep test in liquid fron was also carried out to evaluate the resistance against fron. Under constant BR content, lower absorption velocity ABS polymer with higher AN content showed a better resistance. It was estimated that the lower absorption velocity of fron led to a better resistance against the cracking and creep. On the contrary, under constant AN content, higher absorption velocity ABS polymer with higher BR content showed a better creep resistance. This may be due to lower stress concentration in BR-rich ABS polymer.

Key words: Environmental stress cracking, ABS polymer, CASE II transport, Critical strain, Creep test in liquid fron

1 緒 言

ガラス状高分子表面に、溶媒または溶媒蒸気が接すると、クレイズやクラックを生成することが一般に知られている^{1),2)}。さまざまな高分子/溶媒の組合せで程度は異なり、存在する外部応力または内部応力が大きいほどその傾向は高いと考えられる。

この環境応力破壊 (Environmental Stress Cracking: ESC) 現象の生成機構の解明には、①溶媒分子がその環境条件においてどの程度高分子中に溶け込むか (溶解現象)、②溶け込んだ溶媒がどのようにして高分子中を浸透して行くのか (拡散現象)、という点に着目する必要がある。

ここで溶媒の拡散現象は、溶媒分子が高分子中に浸透することにより生じる、高分子鎖の緩和現象に支配される CASE II 拡散で記述できる。これは、高分子雰囲気中の、溶媒の活量が大いときに認められ、高分子の溶媒収着に伴う初期の重量変化が、時間軸に対して直線関係を表すのが特徴である。一般にクレイズやクラックはこの領域で認められる³⁾。

本研究では、電気冷蔵庫の内張り材として使用される、ABS 樹脂 (アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン三元共重合体) のフロンによる割れの現象を、上に記した溶解-拡散の観点から考察した。ABS 樹脂中の、アクリロニトリル (AN) 成分およびブタジエン (ゴム) 成分の含有量を変えた試料について、耐フロン性の評価として、臨界ひずみ測定および液体状フロンへの浸漬状態でのクリープ測定を行い、測定結果とフロン吸収速度との関連を調べた。

2 実 験

2・1 試料

本実験に使用した ABS 試料は次のようにして作成した。ゴムリッチの ABS 樹脂に、AN 含有量の異なる AS 樹脂 (アクリロニトリル-スチレン共重合体; マトリックス AS) を配合し、AN 含有量とゴム含有量を調整した。ABS 試料は、プラストミルブラベンダーを用い、220°C で溶融ブレンドし、それをホットプレス成形してシート状とした。

実験に使用したフロンは、1,1-ジクロロ-2,2,2-ト

† 原稿受理 平成 5 年 4 月 16 日 Received Apr. 16, 1993

* 日本合成ゴム(株)開発センタ 〒510 四日市市川尻町, Japan Synthetic Rubber Co. Ltd., Kawajiri-cho, Yokkaichi, 510

** 正 会 員 日本合成ゴム(株)開発センタ 〒510 四日市市川尻町, Japan Synthetic Rubber Co. Ltd., Kawajiri-cho, Yokkaichi, 510

リフルオロエタン (R123) および 1,1-ジクロロ-1-フルオロエタン (141b) である。

2・2 実験方法

ABS 樹脂へのフロン吸収曲線を得るために、フロン浸漬実験を、以下の方法で行った。ABS 樹脂の、 $2 \times 2 \times 0.1$ cm の試験片を、 25°C での液体状フロンに浸漬し、一定時間後に取出し、試験片表面についた液体状のフロンを手早く拭取り、秤量瓶に入れて重量を測定した。試験片は、秤量後再びフロン中に戻し、この操作を繰り返した。フロンの吸収量は、単位試験片重量当りの重量変化率より評価した。

$$\text{重量変化率 (\%)} = \frac{W_{t=t_1} - W_{t=0}}{W_{t=0}} \times 100 \quad (1)$$

ここで、 $W_{t=0}$ は溶媒浸漬前の試験片重量、 $W_{t=t_1}$ は時間 t_1 における試験片重量である。

臨界ひずみ測定は、短冊型に切った 1 mm 厚の試験片を 1/4 だ円治具 (長径 150 mm, 短径 75 mm) に取付け、室温 (25°C) で液体状フロンに浸漬させ 16 時間後に取出し、クラック、または、クレイズの発生位置を光学顕微鏡を用いて読み取った。だ円中心から見た長径方向への距離 X より、臨界ひずみ ε は次式を用いて算出した。

$$\varepsilon (\%) = \frac{b}{2a^2} \left\{ 1 - (a^2 - b^2) \times \frac{X^2}{a^4} \right\}^{-\frac{3}{2}} \times t \times 100 \quad (2)$$

ここで a , b , t はそれぞれ、だ円治具の長径、短径および試験片厚みである。

フロン浸漬下のクリープ測定は厚さ 1 mm のシート状 ABS 樹脂を、JIS 3 号ダンベルに打抜き、試験片とした。 25°C に保たれた、液体状のフロンに、治具ごと浸漬して一定荷重 70 kgf/cm^2 をかけ、チャック間距離に対するひずみ量が、10% にいたるまでの時間 τ を測定した。また、ひずみ量が 10% にいたる前に破断した試料では、破断時間を求めた。

空気中での試料の引張測定は、厚さ 1 mm のシート状 ABS 樹脂を JIS 1 号ダンベルに打抜き、引張速度 50 mm/min で行った。

3 結果と考察

3・1 臨界ひずみと AN 含有量

Table I に示すように、ゴム含有量 26% 一定で AN 含有量の異なる 4 種の ABS 試料 (AS 中の AN 含有量 40.9~55.5%) について、 25°C における R123 の臨界ひずみ測定を行った結果を、Fig. 1 に示す。ここで、ABS 樹脂の AS 中の AN 含有量とは、ゴムリッチ ABS 樹脂の AS と、マトリックスとして添加した AS 樹脂中に、あわせて AN が何 % 含まれているかを表す。図から、AN 含有量の増加と共に臨界ひずみは増加し、AS 中の AN 含有量が約 50% 付近において変曲点が認められた。すなわち、高 AN 含有量の

Table I. Compositions of various ABS specimens.

No.	Matrix AS	Rubber-rich ABS		ABS	
	AN (%)	Rubber (%)	AN (%)	AN (%) in AS	Rubber (%)
1	43	50.0	37	40.9	26
2	47	52.5	46	46.7	26
3	51	52.2	48	50.0	26
4	51	55.6	53	51.6	26
5	59	52.2	48	55.5	26
6	59	52.2	53	57.1	26

ABS 樹脂程クラックが生成しにくく、良好な耐フロン性を有していることが分かる。

各試料の 25°C における R123 の平衡吸収量を、AN 含有量に対しプロットした図を、Fig. 2 に示す。平衡吸収量は AN 含有量の増加にともない単調に減少し、高 AN 含有量の ABS 樹脂程、平衡時の R123 の吸収量が少ないという結果を示した。Kambour らは、種々の溶媒/ポリスチレン系において、その臨界ひずみと平衡溶解度との間に、相関性を見出し出している⁴⁾。ABS 樹脂の、AS 中の AN 含有量の違いによる、臨界ひずみの値の違いも、フロンの溶解現象の差による

Fig. 1. Critical strain vs. AN content in AS for ABS sample with fixed rubber content. Rubber cont. = 26%, in from R123 at 25°C .

Fig. 2. Equilibrium absorption vs. AN content in AS. Rubber cont. = 26%, in from R123 at 25°C .

Fig. 3. Time-dependence of weight gain for ABS sample with fixed rubber content. Rubber cont. = 26%, in from R123 at 25°C.

(○): AN cont. in AS=46.7%, (◆): 50.0%,
(△): 51.6%, (□): 55.5%, (●): 57.1%.

ものとする。AN 含有量による平衡吸収量の変化は、臨界ひずみと相関があることが Fig. 1, 2 より推察できる。しかしながら、Fig. 1 に認められたような、ある AN 含有量からの急激な値の変化は認められなかった。

平衡時の、R123 の吸収量からでは、ある一定の AN 含有量より臨界ひずみの値が大きくなる、すなわち、フロン R123 に対して割れにくくなるという現象を説明することは困難である。そこで、平衡に達するまでのフロンの吸収（拡散）過程に着目した。

Fig. 3 に、25°C、ゴム含有量 26% 一定で、AS 中の AN 含有量の異なる ABS 樹脂の R123 の、浸漬実験による重量変化率の時間変化を示す。変化量が時間の平方根に比例することは、溶媒の浸透が Fick 型、すなわち、CASE I 拡散であることを表し、時間軸に対して変化量が直線を示すのは CASE II 拡散であることを表す³⁾。浸漬後のごく初期では時間の平方根に対し変化量が直線を示す Fick 型であり、その後変化量が一定濃度以上になると、時間軸に対して直線を示した。これは、CASE II の現象を示すには、一定量溶媒を吸収した膨潤層が必要であり、そのため一定濃度以上のフロンの吸収に伴い CASE II に移行するものと推察される。同様なフロン吸収挙動の報告が、ABS 樹脂/フロン R-11 についてなされている⁵⁾。比較的、低 AN 含有量の試料ほど CASE II への移行は初期に起こり、CASE II 領域における直線の傾きは大きかった (Fig. 3 参照)。また試料表面では、クレイズによる白濁化が認められた。

このフロン吸収現象を定量的にみるために、CASE II 領域の直線の傾きをフロン吸収速度として求めた。

Fig. 4. Absorption velocity vs. AN content in AS. Absorption velocity was calculated from the slope of the time-dependent weight gain line. Rubber cont. = 26%, in from R123 at 25°C.

そして、ABS 樹脂の AS 中の AN 含有量に対してプロットした図を Fig. 4 に示す。図より、AN 含有量が約 50% のところで、大きく傾きが変化していることが認められ、臨界ひずみと同様な結果を見いだした。

CASE II での直線の傾きは、溶媒の吸収にともなう高分子鎖の緩和速度と、吸収によって生成する膨潤層の膨潤度との積に相当するものと考えられる⁶⁾。またクレイズは、膨潤層と非膨潤層との界面において生じる膨潤応力により生成すると解釈できる。したがって、フロン吸収速度と臨界ひずみとに相関性が認められたものと考察した。

3・2 フロン浸漬下でのクリープ測定とフロン吸収速度

これまでは、ゴム含有量の 26% で一定の ABS 樹脂の AS 中の AN 含有量を変化させたときの、フロン R123 に対する臨界ひずみの値と、フロン吸収速度との関係について調べた。フロン種が、R123 よりも

Fig. 5. Absorption velocity vs. AN content in AS. Rubber cont. = 26%, in from R123 and 141b at 25°C.

(○): R123, (□): 141b.

比較的 ESC を起こしにくいとされる 141b について、同様にフロン吸収速度を求め、AS 中の AN 含有量に対しプロットした結果を Fig. 5 に示す。比較のため、R123 での測定結果も併せて示した。R123 に比べて ESC を比較的起こしにくいとされている 141b の方が曲線の傾きの変化は小さく、大きく変化する位置が R123 に比べて低 AN 含有量側にシフトした。また、図中の曲線の傾きの変化が増加するときの AN 含有量が、R123, 141b でそれぞれ約 50%, 47% ということが認められた。

R123 と同様に、1/4 だ円治具による臨界ひずみ測定を行ったが、割れにくくクラックまたはクレイズの読取りが困難であったため、耐フロン性の評価として、液体状の 141b 浸漬下でのクリープ測定を行った。ここで、耐フロン性が良好な試料とは、一定ひずみ 10% に至る時間 τ が長いものとした。以下では、ゴム含有量も 22~30% の間で変化させ、AS 中の AN 含有量に加えて、ゴム含有量の効果についても併せて検討した。各試料に、25°C で 70 kgf/cm² の一定荷重をかけたときの時間 τ と、フロン吸収速度との関係を調べ、Fig. 6 に示す。ゴム含有量が一定の場合、臨界ひずみ測定の結果と同様に、フロン吸収速度が小さい、高 AN 含有量の試料ほど、時間 τ が長く、良好な耐フロン性を示した。同じマトリックス AS (AN=38, 43%) を用いた ABS 試料で、ゴム含有量を変えた場合 (ゴム=22~30%) には、ゴム含有量の多い試料ほど、フロン吸収速度が大きいかかわらず、時間 τ が長く、フロンの影響を受けづらい良好な耐フロン性を示すという結果となった (Fig. 7)。

材料自身の力学物性として、大気中での引張測定による、降伏点ひずみを調べた結果を Fig. 8 に示す。図より、ゴム含有量が増えるほど降伏点ひずみが増加し

Fig. 6. τ vs. absorption velocity in from 141b at 25°C. τ is defined as the time of fracture and/or reach of ten percent strain in creep test.

(□): AN cont. in matrix AS=43%,
(○): 38%, (△): 32%.

Fig. 7. τ vs. rubber content in ABS sample. in from 141b at 25°C.

(□): AN cont. in matrix AS=43%,
(○): 38%, (△): 32%.

Fig. 8. Strain at yield vs. rubber content in ABS sample at 25°C.

(□): AN cont. in matrix AS=43%,
(○): 38%.

ていることが認められた。このことは、ゴム含有量が増えるほど応力集中が生じにくいことを示唆する。

各試料の、時間 τ での膨潤応力の程度を比較するために、時間 τ におけるフロン吸収量を、吸収曲線から求めた。吸収曲線が、浸漬のごく初期で Fick 型であり、その後 CASE II を示すことから、フロンの吸収量 (重量変化率) C を時間 t の関数として次式で表した。ここで、係数 a , b は試料により決まる定数である。

$$C = at^{1/2} + bt \quad (3)$$

浸漬クリープ試験で、時間 τ が数時間であることから、式 (3) で、12 時間までの範囲の収着曲線について回帰した。その結果の一例を Fig. 9 に示す。図中実線は、回帰曲線、○印は実測値を表す。各試料についても同様に回帰を行い、係数 a , b を求め、時間 τ における、フロンの吸収量を式 (3) より求めた。マトリックスとして用いた AS 樹脂の AN 含有量が、43, 38% の ABS 樹脂は、AS マトリックス単成分のフロ

Fig. 9. Weight gain vs. square root of time in from 141b at 25°C. The line was calculated by curve fitting in use equation (3).

ABS sample: AN cont. in matrix AS=38%, rubber cont.=26%.

Fig. 10. Weight gain at τ calculated from equation (3) vs. rubber content in ABS soaked in from 141b at 25°C.

(□): AN cont. in matrix AS=43%,
(○): 38%.

ン浸漬測定の結果より、ASマトリックス部分のフロン吸収はゴム部分の吸収と比べ無視されるとし、フロン吸収による重量変化量を、単位ゴム量あたりの値に、換算した値を用いた。その結果をFig. 10に示す。ここで、横軸にはゴム含有量をとった。図より、時間 τ における、ゴム成分のフロン吸収量が、ゴム含有量の多い試料ほど多いという結果となった。したがって、同一量のフロンを吸収した場合、ゴム含有量の多い試料ほど膨潤応力の影響を受けにくいことを表す。

フロンの吸収に伴う膨潤で、そこに生じる膨潤応力が、ある臨界応力値を越えることにより、クレイズが成長していくという考えから⁷⁾、ゴム含有量が多い試料ほど、応力集中が起りにくい⁸⁾ため、クラックが生じにくかったと考えられる。そのため、同一マトリックス

Fig. 11. Absorption velocity vs. rubber-rich ABS content in ABS soaked in from 141b at 25°C.

(□): AN cont. in matrix AS=43%,
(○): 38%, (△): 32%.

クスASを用いたABS試料では、フロン吸収速度が大きくても、ゴム含有量の多いもののほど良好な耐フロン性を示すと考えられる。

3・3 フロンの浸透現象に関する考察

フロンのABS樹脂中での浸透現象を、モルホロジーの立場から考察する。ABS樹脂での浸透速度が、マトリックスASとゴムリッチABS樹脂の、それぞれのフロン吸収速度より、加成性が成り立つかを調べた。マトリックスASおよび、ゴムリッチABS樹脂単成分での、フロン吸収速度を v_{AS} 、 v_G 、体積分率を ϕ_{AS} 、 ϕ_G とすると、加成性が成り立つならば、ABS樹脂のフロン吸収速度 v_{ABS} は次のように表すことができる。

$$v_{ABS} = \phi_{AS} v_{AS} + \phi_G v_G \quad (4)$$

式(4)を用いて、各成分のフロン吸収速度と、体積分率とから計算した値を、実測値とともにFig. 11に示す。ここで、マトリックスASのAN含有量が43、38%のものでは、フロンの吸収が認められなかった⁸⁾ので、フロン吸収速度は0とした。

フロンを吸収し、膨潤するマトリックスASを用いたABS樹脂では、実測値と計算値とがよく一致し、加成性が成り立った。しかし、フロンを吸収せず、膨潤しないAS樹脂を用いたABS樹脂では、実測値は計算値よりも小さな値を示した。またその傾向は、ゴム含有量が少ない試料ほど顕著であった。

ABS樹脂は、ASマトリックスとゴム分散相との海-島相を形成している。ABS樹脂に溶解したフロンは、ゴム分散相に溶解し、その溶解にともなう膨潤応力により、AS相にクレイズが生成する。クレイズによってつながれたゴム相をフロンはキャピラリーフローして行くと考えられる⁸⁾。

マトリックスASがフロンを吸収して膨潤するABS樹脂では、ゴム相の膨潤はマトリックスの制約

を受けないため, フロンは容易に浸透し二成分での加成性が成り立ったと考える。しかし, マトリックス AS 単成分でフロンの吸収が認められない, 高 AN 含有量の AS 樹脂を用いた ABS 樹脂では, ゴム相のフロン吸収による膨潤が, 膨潤しない AS マトリックスによって制約されるため, 小さな値を示したと考えられる。そして, AS による制約は, ゴム含有量の少ないものほど大きく, フロンの吸収による AS マトリックスの抑制を, より大きく受けていると推察できる。そのため, ゴム含有量の少ないものほど加成性から大きく外れたと考察した。

4 結 言

本研究では, フロンによる ABS 樹脂の ESC 現象を溶解-拡散現象から考察した。ABS 樹脂のフロンへの浸漬実験から, 浸漬後のごく初期では Fick 型を, その後一定濃度以上になると CASE II の溶媒浸透現象を示した。フロンの吸収に伴う, 時間軸に対する重量変化率の直線の傾き (フロン吸収速度) は, ゴム含有量一定の場合, AN 含有量の減少にともない, ある一定値から顕著に増加した。そして, 各試料の臨界ひずみの値と相関関係を示し, 傾きの大きい低 AN 含有量の ABS 樹脂ほど小さな臨界ひずみを示した。また, フロン種の違いでは, 比較的割れを生じさせないといわれる 141b の方が小さな吸収速度を示した。

同様に, ABS 樹脂のフロン浸漬下でのクリープ測定では, 一定ひずみ 10% に至る時間の長いものほど,

耐フロン性が良好であるとし, フロン吸収速度との相関を調べた。その結果, ゴム含有量が一定の場合, フロン吸収速度が遅い, 高 AN 含有量のマトリックス AS を持つ試料ほど, 良好な耐フロン性を示した。また, 同じマトリックス AS で, ゴム含有量を変化させた試料では, フロン吸収速度が速い, ゴム含有量の多い試料ほど, 良好な耐フロン性を示したが, これは, 応力集中が起こりにくくなるためと考察した。

参 考 文 献

- 1) 奥田 聰, “プラスチックによる防食技術”, p. 67 (1982) 日刊工業新聞社
- 2) M. Kawagoe and S. Nunomoto, *Polymer*, **32**, 3130 (1991).
- 3) H. B. Hopfenberg and V. Stannett, “The Physics of Glassy Polymers”, p. 523 (1973) Applied Science Publishers
- 4) R. P. Kambour, C. L. Gruner and E. E. Romagosa, *J. Polym. Sci. : Phys. Ed.*, **11**, 1879 (1973).
- 5) F. Baba and K. Iisaka, *Reports on Progress in Polym. Phys. in Japan*, **24**, 301 (1981).
- 6) N. L. Thomas and A. H. Windle, *Polymer*, **23**, 529 (1982).
- 7) G. C. Sarti, *Polymer*, **20**, 827 (1979).
- 8) F. Baba and K. Iisaka, *Reports on Progress in Polym. Phys. in Japan*, **26**, 201 (1983).