ABS樹脂の成形過程における熱劣化と耐衝撃性の相関*

横 田 肇^{*1}, 浅 野 秀 樹^{*2}Relation between Heat Degradation during the Molding Process
and Impact Strength of ABS-Resin

Hajime YOKOTA and Hideki ASANO

ABS-resin is broadly used in the fabrication of general-purpose plastics. The potential for trouble exists if the molding process control is not sufficient. This paper reports the relation between heat degradation during the molding process and impact strength. The results show that the degradation of ABS-resin is due to the crosslinking of butadiene rubber in this resin and breaking of acrylonitrile-styrene copolymer bonds which are graft-copolymerized with butadiene rubber. The former factor, especially, has a strong influence over impact strength decrease.

Key Words: High-Polymer Materials, Impact Strength, Molding Methods

1. 緒 言

ABS樹脂は、ブタジエンゴムに、AS共重合体をグラフト共重合させた三成分共重合体である。ブタジエンゴム粒子(以下、ゴム粒子と略す)は、二重結合を多く有しているために、成形条件の管理が不十分であると、成形過程において熱劣化を生じやすく、また、三成分共重合体であるために、重合過程で低分子量ポリマが生じやすく、成形過程の不具合の原因となることが多かった。しかし、価格と特性のバランスがよいため、家電やOA等の各分野で広く使われている。

そのため使い方によっては、上記の不具合が散見される。そこで本論文では、成形過程におけるABS樹脂の化学的な劣化と耐衝撃性の相関について解析することとした。

2. 実 験 方 法

2・1 試料と試験片 本研究に供した市販のABS樹脂材料は、トーレ(株)製のトヨラック400である

(以下、樹脂Aと略す)。

表1は、本研究で使用した自家重合のABS樹脂を示す。

これらは、成形過程におけるABS樹脂の劣化機構を解明するのに用いた。なお、これらは、3Lフラスコを用いて、乳化・懸濁重合法により作製した。重合開始剤にはラウロイルパーオキサイドを用い、連鎖移動剤としてはノルマルブチルメルカプタンを用いた。

2・2 射出成形 樹脂Aおよび表1に示した試料を、東洋機械金属(株)製の射出成形機プラスタP-80を用いて成形した。成形品の形状を、それぞれ、図1、

表1 供試した自家重合ABS樹脂
(AS分中のアクリルニトリル量: 22 mol%)

Resin	Butadiene rubber ratio (w %)	Content of non-dissolved component (w %)	Swelling ratio of non-dissolved component for solvent (benzene)
B-1	8	37	6.8
B-2	8	30	6.1
B-3	8	26	5.7
B-4	8	22	5.2
C-1	6	29	6.4
C-2	6	23	5.9
C-3	6	18	4.9
D-1	5	20	5.6
D-2	5	14	4.2

* 原稿受付 平成5年7月5日。

^{*1} 正員, 日立製作所(株)AV機器事業部 (〒312 勝田市稲田1410)。

^{*2} 正員, 日立電線(株)パワーシステム研究所 (〒319-14 日立市日高町5-1-1)。

図2に示す。図1に示した角穴付平板射出成形品は、ゲート部、ウェルドライン部等の衝撃強さの比較のために用いた。また、図2に示した平板射出成形品は、流れ方向と流れ直角方向の衝撃強さの比較のために用いた。

2・3 耐衝撃性の評価 ABS樹脂は、AS樹脂の耐衝撃性を、ブタジェンゴム粒子へのAS分のグラフト共重合により改善したものである。したがって、ブタジェンゴムの劣化を検出するための傍証としては耐衝撃性の評価が適しているとされている。そこで、アイゾット衝撃強さとデュポン式落すい衝撃強さを評価した。二つの方法で評価した理由は、アイゾット衝撃強さの場合にはノッチの効果が検討でき、デュポン式落すい衝撃強さの場合には、強度的異方性が存在するときの最小強度の検出に適しているため、二つの面から耐衝撃性を検討するのに用いた。

図3に、デュポン式落すい衝撃試験機を示す。これを用いた衝撃試験は、先端の曲率半径が5mmの落すいダーツを試料に当てがい、その上に0.5kgの重りを落下させることとしたので、材料に異方性があれば、最も弱い方向に割れが発生する。測定温度は $22\pm1^{\circ}\text{C}$ である。

なお、アイゾット衝撃試験には、図2の成形品から切り出した試験片を用い、デュポン式落すい衝撃試験には、図1の成形品を用いた。それらの詳細については、3章で述べる。

図1 角穴付平板射出成形品

図2 平板射出成形品

3. 射出成形過程におけるABS樹脂の劣化

3・1 耐衝撃性のシリンダ温度およびシリンダ内滞留時間依存性

射出成形の際のシリンダ温度は、必ずしも樹脂の温度とは一致しないが、粘度、化学的劣化のパラメータとなり得るので、シリンダ温度およびシリンダ内滞留時間を変えて、耐衝撃性がどのように変化するかを検討した。ここで、シリンダ内滞留時間とは、一定のサイクルで射出成形している途中で、成形を止めて放置する時間として定義した。すなわち、その時間内、成形が停止されて、シリンダ内で樹脂が加熱劣化されることになる。これは、休息あるいはトラブルのためにシリンダ温度を高めた状態で成形を停止した場合を模擬したものであり、本来、そのような状況を経た後は、シリンダ内の樹脂を排出した後に成形を開始すべきであるが、排出不足あるいは短時間のため排出不要とするような判断の誤りのために、不良品や事故品を生ずることがあった。これらの点を模擬するために上記のような検討を行った。以下に、樹脂Aについての検討例を中心に述べる。

図4、5は、それぞれシリンダ内滞留時間をパラメータとしたアイゾット衝撃強さ、デュポン式落すい衝撃強さのシリンダ温度依存性を示す。図4においては、図2に示した成形品から、成形過程において樹脂が流れる方向に切断した試験片Pと、それに直角な方向から切り出した試験片Qのアイゾット衝撃強さを示した。図中に、試験片P、Qの切り出し方向を示してある。図において、シリンダ内滞留時間0～6分の場合にはシリンダ温度 $180\sim 220^{\circ}\text{C}$ で、10～60分の場合には $180\sim 200^{\circ}\text{C}$ で、試験片PとQのアイゾット衝撃強さに大きな差があるのは、成形過程におけるブタジェンゴム微粒子の変形、配向による異方性が生じているためである⁽²⁾。

とくに、試験片Qのアイゾット衝撃強さがシリンダ温度軸に対して上に凸となるように変化している領域

図3 デュポン式衝撃試験機

は異方性の大きい領域である⁽²⁾。また、図4において、シリンダ内滞留時間0分で、シリンダ温度220°Cでは、試験片P、Qのアイゾット衝撃強さが低下し、両試験片の値が近づいていることは、樹脂の劣化が生じているためであろう。一方、シリンダ内滞留時間に注目すると、シリンダ温度が220°Cの場合には6分、200°Cでは10分、180°Cでは60分になると、アイゾット衝撃強さの低下が生じており、温度、加熱時間に対応して樹脂の劣化が生じていることがわかる。図5は、図1に示した成形品のデュポン式衝撃強さを示した。図5においても、図4と同様な傾向が認められる。図中に、試験領域の概略を示しているが、図より、通常領域L、ゲート部K、ウェルドライン部Mの順で耐衝撃性が低

下しており、ウェルドライン部の耐衝撃性が極めて低いことがわかる。ゲート部Kの耐衝撃性が低いのはブタジェンゴム微粒子の変形、配向に起因するものである⁽²⁾。通常領域Lについて見ると、滞留時間0分では、シリンダ温度260°Cで耐衝撃性の大幅な低下が生じており、図4に示したアイゾット衝撃強さの変化とは相違している。これは前述の異方性との複合効果として考察すべきものである。この点を除外して考えると、図4と図5は、ほぼ類似の傾向を示している。

アイゾット衝撃強さで評価した場合とデュポン式落すい衝撃強さで評価した場合の相違について、破断面の状態の相違を対比してみると、それぞれ図6、図7のようになる。

ABS樹脂の場合、ゴム微粒子の補強効果が大きい場合には破断面が白化(crazing)し、不完全であれば白化が不十分な半白化状態となり、補強効果が失われると無白化状態となることを考慮に入れると、アイゾット衝撃強さで評価した場合には、流れ方向に対して流れ直角方向比較では、ゴム微粒子の変形、配向に起

図4 シリンダ内滞留時間をパラメータとしたシリンダ温度とアイゾット衝撃強さの関係(樹脂A)

図5 シリンダ内滞留時間をパラメータとしたシリンダ温度とデュポン式落すい衝撃強さの関係(樹脂A)

図6 シリンダ内滞留時間とアイゾット衝撃試験後の破断面の状態(樹脂A)

図7 シリンダ内滞留時間とデュポン式落すい衝撃試験後の破断面の状態(樹脂A)

因する若干の相違は認められるが、デュポン式落すい衝撃強さで評価した場合の図7の通常領域での状態に比較して大きな相違はなかった。しかし、デュポン式落すい衝撃強さで評価した場合には、通常領域、ウェルドライン部およびゲート部で破断面の様相が大幅に異なっており、これは化学的劣化以外のファクタの影響が大きいと考えられる。ここでは、ABS樹脂の化学的劣化に絞って、さらに詳細に検討した。

3.2 ABS樹脂の化学的劣化に関する検討 まず、第一段階として、ブタジエンゴムの二重結合が、熱架橋しているのではないかと考えて、赤外線吸収スペクトルを検討した。その際、結果を見やすくするために熱的に比較的安定なスチレンのフェニル核振動の吸光度 D_p とブタジエンの二重結合に起因する吸光量 D_b の比 (D_b/D_p) を吸光度比としてデータをまとめた。図8は、シリンダ温度をパラメータとしたシリンダ内滞留時間と吸光度比の関係を示す。図において、吸光度比はシリンダ温度が高くなり、シリンダ内滞留時間が長くなるに従って減少している。これはスチレンのフェニル核に対してブタジエンの二重結合が減少していることを意味している。言い換えれば、ブタジエンの二重結合が架橋し、硬くなり、ゴムとしての衝撃力のクッション性を失ってゆくことを示している。このことは、図4、5の耐衝撃性の検討結果とよく対応している。現象として見た場合、上記で定性的に説明できるが、他の要因も関係しているのかどうか、別の見方をしてみることにした。

そこで第二段階として、図4、5に示すような熱履歴が加えられた試験片について、ベンゼン不溶解分の含有率 [(不溶解分重量/全重量) × 100] および不溶解分のベンゼン膨潤度 [(膨潤後重量 - 膨潤前重量) / 膨潤前重量] を調べた。前者は、架橋しているブタジエンゴ

図8 スチレン分に対するブタジエンの二重結合量の相対的変動

ム成分およびそれにグラフト共重合しているAS成分の、全体の中に占める比率を意味しており、後者は、不溶解分のベンゼンの吸収しやすさ、すなわち、平均架橋密度の少なさの尺度となる。

図9はシリンダ温度をパラメータとしてシリンダ内滞留時間と不溶解分含有率および不溶解分のベンゼン膨潤度の関係を示す。図より、シリンダ温度が高くなり、シリンダ内滞留時間が長くなるにつれて両者とも減少していることがわかる。不溶解分含有率の低下は、ブタジエンゴム分の減少というよりも、むしろブタジエンゴムにグラフト共重合しているAS鎖の切断によるものと考えられる。一方、不溶解分のベンゼン膨潤度の低下は、ブタジエンゴムの二重結合の架橋に起因するものと考えられる。このような成形過程における樹脂の劣化が、耐衝撃性の低下にどのように影響しているかについては、3.3節で検討する。

3.3 ABS樹脂の化学的な劣化と耐衝撃性との相関性 図10、11は、それぞれ、不溶解分含有率、不溶解分のベンゼン膨潤度と前掲の図4に示した流れ方向のアイゾット衝撃強さ(図4中には記号Pで示している)との関係を示す。

両図より明らかなように、両者ともアイゾット衝撃強さと相関性を有しており、一定の限界値以上で、アイゾット衝撃強さと密接な関係を有している。しかし、これだけでは、樹脂の化学的な劣化が耐衝撃性を支配していると言えるだけで、どのような劣化かは明確にはならない。そこで、表1に示した自家重合ABS樹脂

図9 ABS樹脂中の不溶解分含有率と不溶解分のベンゼン膨潤度の変動

図 10 不溶解分含有率と流れ方向アイゾット衝撃強さの関係(樹脂A)

図 11 不溶解分のベンゼン膨潤度と流れ方向アイゾット衝撃強さの関係(樹脂A)

図 12 不溶解分含有率と流れ方向アイゾット衝撃強さの関係(自家重合 ABS 樹脂)

図 13 不溶解分のベンゼン膨潤度と流れ方向アイゾット衝撃強さの関係(自家重合 ABS 樹脂)

で図2に示した平板を射出成形し、その流れ方向のアイゾット衝撃強さの不溶解分含有率と不溶解分のベンゼン膨潤度に対する依存性を調べた。その結果を図12、13に示す。両図より、耐衝撃性は、両パラメータに対して単調増加の傾向があり、ブタジエンゴム含有率により変化の様相が異なることがわかる。ここで、図10と図12を比較すると、変化の様相が明らかに異なっている。図12中の破線は、図10の変化を比較のために記入したものである。一方、図11と図13を比較すると、比較可能な範囲は限られているが、その範囲内では、両図はよく対応している。図13中の破線は、図11の変化を比較のために記入したものである。

これらのことから、不溶解分の含有率ではなく、むしろ不溶解分のベンゼン膨潤度、すなわちゴムの架橋度に密接に関連することが推定される。つまり、ゴムとして衝撃力を緩和することができるように架橋の少ないことが必要であり、それが成形の過程で失われたときに耐衝撃性の低下が、大きく生ずることになる。

4. 結 言

本研究において、ABS樹脂の成形過程における化学的な劣化と耐衝撃性の相関性について検討した結果、以下の結論を得た。

(1) ABS樹脂を射出成形する場合には、シリンダ温度を220℃以下に設定しないと、劣化して耐衝撃性が低下するおそれがある。また、シリンダ温度が220℃でも、成形を停止した後、シリンダ内に10分以上放置すると、劣化して耐衝撃性が低下する。

(2) ABS樹脂の成形過程における化学的な劣化は、ブタジエンゴム粒子(AS分グラフト共重合体)の二重結合の架橋とグラフト成分の切断が推定されるが、耐衝撃性の低下は、おもに前者に起因するものである。

文 献

- (1) 浅野・高亀, 高分子論文集 36(1979), 65-71.
- (2) 横田・浅野, 機論, 57-543, A(1991), 2782-2787.