スチレン系樹脂における線膨張係数低減に関する研究 —ゴム変形と線膨張係数の関係—

佐藤 和人^{*1}・山部 昌^{*2}・山脇 一公^{*3}・檜垣 圭吾^{*3}・磯貝 美奈^{*3}

A Study on Reduction of the Thermal Expansion Coefficient of Styrene Resins —Relationship between Rubber Deformation and Thermal Expansion Coefficient—

Satoh, Kazuhito^{*1}/Yamabe, Masashi^{*1}/Yamawaki, Kazumasa^{*2}/Higaki, Keigo^{*2}/Isogai, Mina^{*2}

The growing range of applications for ABS resins in recent years has led to stricter requirements for dimensional accuracy, making it desirable to reduce their thermal expansion coefficient. However ABS resins containing rubber for improved impact resistance have a larger thermal expansion coefficient because their BR component undergoes large expansion. Since the shear stress distribution in the thickness direction of injection-molded products gives rise to a material property distribution, it can be assumed that the rubber morphology also changes in the thickness direction. Accordingly, it is thought that it should be possible to reduce the thermal expansion coefficient by making clear how it relates to the rubber morphology and the molding conditions.

In the present study, a styrene resin containing rubber was used to investigate the effect of the resin composition and rubber morphology on the thermal expansion coefficient. Additionally, a mechanism for reducing the thermal expansion coefficient in the resin flow direction was also examined. The results obtained made the following points clear.

(1) Rubber deformation occurs only in the skin layer near the mold. The thermal expansion coefficient is reduced only in the skin layer where large rubber deformation takes place.

(2) In a styrene resin containing rubber, increasing the proportion of the deformed rubber layer increases the degree of rubber deformation (i.e., inhibits the relaxation of rubber deformation), thus making it possible to reduce the thermal expansion coefficient.

Key words : Thermal expansion coefficient/Rubber deformation/Morphology/Skin layer/Material property distribution

1. 緒 言

ABS樹脂はブタジエンゴム（以後、BR）にアクリロニトリル（以後、AN）、スチレン（以後、ST）をグラフト重合することで製造される多成分系熱可塑性樹脂である。そのモルフォロジーはアクリロニトリル-スチレン（以後、AS）樹脂をマトリックスとし、AS中にBRが分散する海島構造を形成する。ABS樹脂はBRを含有することで耐

衝撃性等の機械的強度に優れるほか、3成分の比率を変えることでその用途に応じた材料設計が可能であるため、様々な分野や用途で用いられている¹⁾。

近年、自動車用外装部品は低燃費化を目的とした車体重量の軽量化が望まれており、スチール材から樹脂への代替が検討されている。特に熱可塑性樹脂を用いた射出成形品は軽量化のメリットだけでなく、デザインの自由度も高く、部品の一体化、部品点数の削減や組立工程数の削減なども可能となるため、外装部品への採用例が増加している。

しかし、バンパーのような大型射出成形品の場合、全長は約2mとなり、中央にゲートを設置した場合や多点ゲートを用いた場合であっても板厚と比較し、樹脂流動距離は長くなる²⁾。よって、同じ線膨張係数であっても板厚方向の膨脹量と比較し、樹脂流動方向の膨脹量は大きくなり、寸法安定性を検討する上で、樹脂流動方向の膨脹の抑制は重要となる。

^{*1} 金沢工業大学大学院 材料設計工学専攻
松任市八束穂 3-1 石川リサーチパーク内 (〒904-0838)

Kanazawa Institute of Technology
3-1, Yatsukaho, Matsutou 904-0838, Japan

^{*2} 金沢工業大学工学部機械系
Kanazawa Institute of Technology

^{*3} テクノポリマー(株) 研究開発所
TECHNOPOLYMER CO., LTD
2004.5.10 受理

Table 1 Material composition and molding conditions

	ABS-1	ABS-2	ABS-3	ASA-1
Rubber kind	BR	BR	BR	AR
Rubber contents (%)	40	10	10	30
Molecular weight of matrix	Low	Low	High	Low
Resin temperature (°C)	245	215	255	260
Injection rate (cm ³ /s)	24.5	24.5	24.5	24.5
Packing pressure (MPa)	78.4	78.4	78.4	78.4
Mold temperature (°C)	50	50	50	50
Izod impact property (J/m)	410	90	130	290

ABS樹脂の線膨張係数はスチールと比較し、5～10倍大きく、熱による寸法安定性が劣る³⁾。外装部品としての使用温度は-40℃～80℃と温度幅は大きく、温度による樹脂の収縮や膨脹により、スチール材との面不一致の問題を生じる。しかし、外観向上のためには部品間のクリアランスを減少させる必要性があり、ABS樹脂の線膨張係数の低減が望まれている。

ABS樹脂は前述の通り、外装部品として要求される耐衝撃性を有している。しかし、その一方で膨張量の大きいBRを含有していることから線膨張係数はマトリックスであるAS樹脂と比較して大きな値となる。ゴム含有量を減らすことで線膨張係数は低減可能と考えられるが、ABS樹脂の特徴である耐衝撃性が損なわれ、機械的性質を維持したまま、線膨張係数の低減は難しい。一方、小泉らはPP/EPR混合系材料を用い、ゴム粒子形状と線膨張係数の関係を検討し、ゴム粒子を流動方向に扁平化させることでバルク（成形板全厚）の線膨張係数を低減できることを明らかにしている⁴⁾。

射出成形品の場合、成形品はキャビティー内における樹脂流動の速度分布により板厚方向にせん断応力分布が生じる。その結果、成形品の板厚方向に分子配向や線膨張係数等の物性値に分布が生じることを筆者らは報告してきた⁵⁾。

ABS樹脂射出成形品における板厚方向のモルフォロジーに着目した場合、そのせん断応力の分布によりゴム粒子形状は成形品表層と内部で大きく異なり、線膨張係数の分布が大きくなると推察される。そのため、せん断応力とゴム粒子の変形度との関係、さらに、ゴム粒子の変形度と線膨張係数の関係を明らかにすることで、成形条件により、ABS樹脂における線膨張係数のコントロールが可能になると考えられる。

これまでABS樹脂について耐衝撃性や強度等の機械的性質に関する研究やそれらの物性値の異方性とゴム粒子形状の関係について多くの研究がなされている^{6)～8)}。しかし、従来の研究において、ゴム粒子形状の観察は平面での観察が主であり、成形品断面のモルフォロジーに着目した研究は少ない。前述の小泉らはPP/EPR混合材料を用い、山下らは繊維強化樹脂を用いて、モルフォロジーとバルクでの線膨張係数の関係についての検討を報告しており、各々のモルフォロジーが線膨張係数に大きく影響している事を明らかにしている^{4), 9)}。このように多成分系の材料で線膨張係数を評価する場合、モルフォロジーの定量的評価が重要であるが、モルフォロジーの定量的評価と物性値に関す

る研究は少ない。更に、成形品の板厚方向で発現するモルフォロジーの変化と線膨張係数の変化やその関係に着目した研究例も少ない。

本論文では、樹脂流動方向における線膨張係数の低減メカニズムを明らかにするため、モデルとして単純形状の平板射出成形品を用い、①ゴムを含有したスチレン系樹脂の樹脂組成と線膨張係数の関係、②両者と板厚方向のモルフォロジーの関係、③線膨張係数の成形条件依存性を検討した。

2. 供試材料および成形条件

2.1 供試材料

本研究では、樹脂組成が線膨張係数に与える影響を確認するため、ゴム含有量、マトリックスASの分子量、ゴム種を変量した4つの樹脂組成サンプルを用いた。サンプルは乳化重合合法により、BRとST、ANをグラフト重合させ、グラフト体を得た後、ASならびに添加剤をブレンドし、各々の樹脂組成サンプルを作成した。

また、ゴム種が線膨張係数に与える影響を検討するため、BRから架橋度が低いアクリルゴム（以後、AR）に置き換えたアクリロニトリル-スチレン-アクリルゴム（以後、ASA）を用いる。供試材料ならびに成形条件を表1に示す。なお、アイゾット衝撃試験はアイゾット衝撃試験器（東洋精機製）を用いてASTM D 256に準じて測定を行った。成形は最大型締め力490 kNのプリプラ式射出成形機（ソディックプラスチック製、TR 50 S 2）を用い、50×100

Fig. 1 Size of injection molded plate and specimen for thermal strain measurement

mm, 板厚 3 mm の成形板を成形した (図 1)。なお, ゲート形状はファンゲートとし, 成形は成形温度のみを変量し, 射出率 $24.5 \text{ cm}^3/\text{s}$, 保圧 78.4 MPa , 金型温度 50°C 一定とした。

2.2 層間隔決定方法

前述の通り, 射出成形品では板厚方向の樹脂流動速度差により物性値分布が発現する。そこで, 成形品に生じる線膨張係数の分布を検討するため, 成形板を層分割し, 各層の線膨張係数を算出した。なお, 層間隔は断面のモルフォロジー観察より決定した。図 2 にモルフォロジー観察箇所およびその方向を示す。

観察は成形板中央の断面を流動直角方向より観察するが,

Fig. 2 Morphology observation part and direction

Fig. 3 The example of a morphology observation result of ABS-3

前処理として四酸化オスmiumにより, 蒸気染色後, ウルトラミクロトーム (RMC 社製, MT-7000) を使用し, 超薄切片を作成した。作成した超薄切片は透過型電子顕微鏡 (日立製作所製, H-7500) を用い観察を行った。

表層から $30 \mu\text{m}$ までの断面観察結果を図 3-a), 表層から $150 \mu\text{m}$ の深さの断面観察結果を図 3-b), 成形板中心付近 (表層より 1.5 mm の深さ) の断面観察結果を図 3-c) に示す。観察の結果, BR は表層で流動方向に大きく変形し, 成形板中心に向かうに従い, 形状は真球に近い状態を示すことがわかった。なお, 観察結果は, ゴム含有量, AS 分子量, ゴム種に依存せず, 全て同様の傾向であった。

3. 種々の線膨張係数算出

3.1 バルクの線膨張係数算出方法

各材料組成が線膨張係数に与える影響を検討するため, バルクで熱ひずみを測定する。試験片は成形板中央部より $3 \times 3 \times 3 \text{ mm}$ のブロックを切り出した後 (図 1), 研磨機 (マルトー製, ML-150 P) を用い, 測定面を研磨し, 所定の寸法に仕上げた。その際, 研磨時の摩擦熱による物性値への影響を避けるため, 流水により十分に冷却しながら研磨を行った。線膨張係数は熱機械分析装置 (島津製作所製, TMA-50) を用い, 温度と熱ひずみの関係より算出した。測定は圧縮荷重 (-0.5 g) を負荷した状態で熱ひずみの測定を行った。測定時の昇温範囲は, 70°C 以上まで昇温した場合, 試験片の収縮が確認されたことから, $30 \sim 60^\circ\text{C}$ とし, データの安定性を考慮し, 降温時の実験結果を採用した。なお, 測定は樹脂流動方向 (以後, M.D.) で行った。

3.2 各層での線膨張係数算出方法

前節の結果より各層のゴム粒子の変形は表層のみで大きくなることがわかった。そこで, ゴム粒子の変形が大きい領域をスキン層と定義した。本検討で金型温度は固定側, 可動側共に同じ温度設定である。よって, 成形板の板厚方向に生じる物性値は中心を境に対称であると仮定し, 層分割を片側 4 層構造とした。スキン層の厚さは試験片作成可能な限界厚さである $80 \mu\text{m}$ とし, 他層は 0.5 mm の試験片を採取し, 上下を 0.05 mm ずつ研磨することで 0.4 mm に仕上げた (図 1)。試験片の作成は成形板中央部より $12 \times 5 \text{ mm}$ のサンプルを切り出し, バンドソー (EXAKT 製,

Fig. 4 Relationship between rubber contents and thermal expansion coefficient

Fig. 5 Relationship between molecular weight of AS and thermal expansion coefficient

Fig. 6 Thermal expansion coefficient distribution in each sample

BS-300 CP) にてスライスを行った。この場合、バルクでの熱ひずみ測定用試験片作成時と同様に流水により十分に冷却を行いながらスライスを行い、スライスした試験片を更に、研磨機を用いることで所定の厚さに仕上げた。なお、測定はバルク測定時と同一条件で行うが、負荷は引張荷重 (0.5 g) とした。

3.3 バルクでの線膨張係数

マトリックスに低分子量 AS を用いた場合のゴム含有量と線膨張係数算出結果を図 4 に、図 5 にマトリックス AS の分子量と線膨張係数の関係を示す。なお、図 4 では本研究で用いた ABS のマトリックス樹脂である低分子量 AS 単体 (図中 L-AS) の線膨張係数、図 5 では高分子量 AS と低分子量 AS 単体での線膨張係数も併記した。

図 4 において、ゴム含有量の増加と共に、線膨張係数の増加が確認された。これは膨張量の大きい、BR の含有量が増加した影響と考えられる。一方、同じゴム含有量でもマトリックス AS 分子量の違いによる影響を比較した場合、高分子量 AS を使用した ABS-3 で線膨張係数はわずかに小さくなる。これは、高分子量 AS を使用したことで樹脂全体の粘度が上昇し、成形時のせん断応力は大きくなり、ゴム粒子の変形が大きくなったためと推察される。また高分子量 AS と ABS-3、低分子量 AS と ABS-2 の線膨張係

Fig. 7 The difference in the rubber form at the time of injection process and cooling process

Fig. 8 Binary image

数を比較した場合、AS の分子量に依存せず、線膨張係数は共に約 1.2 倍となり、ゴムを配合する事で線膨張係数が大きくなることを確認した。これらの結果より、ABS 樹脂における線膨張係数はマトリックス AS の組成 (分子量) よりも、ゴム粒子の影響を強く受け、線膨張係数低減にはゴム組成やゴム含有量、あるいはそのモルフォロジー制御が重要であると考えられる。

3.4 成形板各層の線膨張係数分布

前節と同様に各材料組成における各層の線膨張係数算出結果を図 6 に示す。バルクでの線膨張係数と同様に、ゴム含有量の減少 (ABS-1 と ABS-2、ABS-3) と共に各層の線膨張係数低減であることがわかった。

また、どの材料組成においても線膨張係数はゴム粒子の変形が大きい表層のみで低下し、ゴム粒子が真球に近い状態で存在する他層はほぼ一定の線膨張係数を示すことを確認した。

図 7 に成形時と冷却時のゴム粒子形状の違いを模式図で示す。成形時、板厚方向の樹脂流速分布により発生するせん断応力の影響でゴム粒子は扁平状に変形する。スキン層は金型近傍であり、急冷されることでゴム粒子の変形が緩和する前にマトリックスである AS は固化する。そのため、ゴム粒子の変形は大きく、線膨張係数は小さくなったと考えられる。一方、他層も同様に成形時のせん断応力の影響でゴム粒子は変形すると考えられるが、スキン層と比較し、AS が固化するまでの時間が長く、固化前にゴムは真球に戻ると考えられる。

4. ゴム粒子の変形度と線膨張係数の関係

4.1 ゴム粒子の変形度の算出方法

前章より、ゴム粒子の変形が大きいスキン層で線膨張係

Fig. 9 The degree distribution of rubber ellipse from a surface to 1500 μm

Fig. 10 Relationship between the degree of ellipse in each sample and thermal expansion coefficient

数は大きく減少した。そこで、ゴム粒子の変形を定量化し、線膨張係数との関係を検討した。

ゴム粒子の変形度は電子顕微鏡写真を二値化処理し、ゴム粒子を白画素、ASを黒画素とし(図8)、画像処理解析により算出する。解析は画像処理解析ソフトウェア(Keio electronic Ind. co, Ltd 製, Image Tech UVS light Ver. 1.2)を用い、任意のゴム粒子の短軸/長軸比から楕円度を算出し、この楕円度をゴム粒子の変形度として評価した。なお、ゴム粒子の選択の際は、ゴム粒子同士の凝集部は排除した。一例として、図9にABS-3とASA-1に関して、表層より1500 μm までの楕円度算出結果を示す。縦軸は表層からの距離を示し、0は表層を示す。横軸は楕円度を示し、数値が1であれば、ゴム粒子は真球である事を示す。また、数値が小さくなるに従い、ゴム粒子の変形が大きいことを示す。

ABS-3, ASA-1ともに表層でゴム粒子の変形は大きく、成形板中央に向かうに従い、変形は小さくなる。画像処理解析ソフトウェアから算出したASA-1, ABS-3の各々の平均楕円度(表層から30 μm)は0.37, 0.47となり、BR(ABSのゴム成分)と比較し、AR(ASAのゴム成分)の変形は大きいことがわかった。

Fig. 11 Relationship between molding temperature and thermal expansion coefficient in ABS-3

Fig. 12 Relationship between injection plate thickness and thermal expansion coefficient in ABS-3

ABSの場合、表層から150 μm 付近(図3-b))の平均楕円度は0.62となり、さらに成形板中央まで観察を行った場合、成形板中心(図3-c))における平均楕円度も0.66であることから、ABSにおける射出成形品の楕円度は0.6~0.7で収束することがわかった。これは中心層であっても冷却過程で、ゴム粒子の変形が完全に緩和(楕円度1)する前にASが固化している事を示唆している。

4.2 ゴム粒子の楕円度と線膨張係数の関係

図6において、ASA-1は、ABS-2と比較し、ゴム含有量が多いにもかかわらず、スキン層の線膨張係数はほぼ同値を示した。そこでASA-1のスキン層における線膨張係数低減要因の検討のため、スキン層の楕円度と線膨張係数の関係を図10に示す。

図10においてABSではゴム粒子の変形が大きくなるに従い、線膨張係数は減少し、両者は相関関係を示している。このことよりABSでもゴム粒子を変形させることが線膨張係数低減に有効であることが認められた。これらは小泉らの報告と同じ結果であった⁴⁾。

ABS-3のスキン層では流動方向の線膨張係数が $7.1 \times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$ に対し、流動直角方向の線膨張係数が $8.4 \times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$ であった。このことより、ゴム粒子が流動方向に変形す

Fig. 13 Relationship between injection plate thickness and degree of ellipse in ABS-3

Fig. 14 The mechanism of rubber deformation relief

ることで、流動直角方向の線膨張係数は増加し、流動方向ではゴムの膨張が抑制されることで、線膨張係数が低減すると考えられる。しかし、前述の通り、ASA-1ではゴム粒子の変形は大きく、ゴム含有量の少ないABS-2と同等の線膨張係数を示した。これは本研究で使用したARはBRと比較し、ゴムの架橋度が低いため、成形時に受けるせん断応力によりゴムは変形しやすいと考えられる。

このことは、ゴム含有量を増加させた樹脂であってもゴム粒子の変形を大きくすることが出来れば、線膨張係数を低減させることが可能である事を示唆している。

なお、本研究ではゴムの架橋度と線膨張係数の関係の検討は行っておらず、両者の関係は今後の課題としたい。

5. 線膨張係数の成形条件依存性

前章では、板厚方向に層分割した線膨張係数はスキン層のみで大きく減少することを確認した。そこで、バルクでの線膨張係数低減を目的とし、成形条件の変更により①ゴム粒子の変形が大きなスキン層領域の拡大、②マトリックスASの固化速度の促進が可能か検討した。

これまで用いた成形条件の $t=3\text{ mm}$ 、金型温度 50°C を標準条件とし、成形板板厚 (1.5, 2 mm)、金型温度 (30, 80°C) を変量し、成形を行った。なお、供試材料は最も線膨張係数が小さいABS-3を用いた。

図11、図12に各成形条件における線膨張係数算出結果を示す。縦軸は標準条件を1とした場合の線膨張係数の相対値を示し、横軸は各条件を示す。線膨張係数の算出の結果、薄肉化することで線膨張係数は5%程度減少するものの、どの条件においても線膨張係数はほぼ一定であることがわかった。各肉厚で平均楕円度を比較した場合、各肉厚で変化はなく (図13)、ゴム粒子の変形は本研究で用いた成形条件内では、ほぼ一定であることがわかった。

板厚を変量した場合、薄肉化でわずかながら線膨張係数は減少する。 $t=3\text{ mm}$ のスキン層内でゴム粒子の変形が特に大きい領域は表層から約 $30\text{ }\mu\text{m}$ である。各肉厚の成形板でこの領域が一定と仮定した場合、成形板全板厚に対してゴム粒子の変形が大きい領域の割合は約1~5%となり、成形板内のゴム粒子のほとんどが球状である。このことからスキン層での線膨張係数がバルクの線膨張係数に与える影響は小さいと考えられる。

1.5 mm 成形板では3 mm 成形板と比較し、せん断応力が大きくなる事で、ゴム粒子の変形度やゴム粒子の変形している領域はわずかに増加すると考えられる。しかし、前述の通り、スキン層の線膨張係数はバルクの線膨張係数に与える影響は小さい。その結果、薄肉化 (3 mm $\rightarrow$ 1.5 mm) による線膨張係数の低減率は5%程度であったと考えられる。

本研究で用いたBRの T_g は -100°C 付近であり、成形ならびに冷却時は弾性体である。マトリックスであるASの T_g は約 100°C であり、ASが固化時にゴム粒子の変形が固定されるため、冷却過程時にゴム粒子の変形緩和を抑制することが線膨張係数の低減には有効であると推察される。図14にゴム粒子の変形緩和のメカニズムを示す。

本研究で用いた金型温度変量範囲の場合、ASの固化速度と比較し、ゴム粒子の変形緩和速度は早く、冷却過程においてそのほとんどのゴム粒子は真球に近づく。4-2節において、板厚中心の層であっても完全な真球とはならない事を確認したが、これはゴム粒子が完全に緩和してしまう前にマトリックスのASが固化したためと推察される。よって、成形時にできるだけ、ゴム粒子の変形を大きくし、ゴム粒子の変形が完全に緩和してしまう前にASを固化させることがゴム変形を残留させるためには有効であると考えられる。

本研究で用いたABSにおいて、線膨張係数は含有したゴムとそのモルフォロジーに大きく影響を受け、線膨張係数のコントロールには成形板内のゴム粒子の変形を制御することが重要である。そのためには①ゴム粒子が変形する領域を大きくすること (成形板全体に対するスキン層の割合拡大)、②成形時に生じるゴム粒子の変形を残留させることが有効と考えられる。前述②に対する樹脂組成の面からのアプローチとして、架橋度の小さいゴムを用いることで線膨張係数低減は可能と考えられる。

6. 結 言

本研究では、ゴムを含有したスチレン系樹脂の線膨張係数低減メカニズムを検討した結果、以下のことを明らかにした。

1. 断面観察の結果、BRならびにARは金型近傍のごく

表層のみで変形が発生しているが，成形板内部に行くに従い，球状に近づく．

- 2．成形板内部における各層の線膨張係数分布は小さく，ゴム粒子の変形が大きいスキン層のみで線膨張係数は低下する．
- 3．架橋度の低いゴム成分（AR）を用いることでゴム粒子の変形が大きくなり，線膨張係数は低減可能である．
- 4．線膨張係数の成形条件依存性は本研究で用いた成形条件範囲では小さいが，ゴム粒子の変形が大きい領域の拡大やゴム粒子の変形を残留させることで線膨張係数は低減可能であると考ええる．

参 考 文 献

- 1) 石賀成人，元重良一：成形加工，**13**(12)，798(2001)
- 2) 岩本 晋，杉本 孝，傍島好洋，西谷吉憲：成形加工，**3** (2)，120 (1991)
- 3) 阿部智和，若林一城：成形加工，**15**(10)，667(2003)
- 4) 小泉順二，奥本忠興，水谷治靖，七田裕章：成形加工，**6** (10)，697 (1994)
- 5) 瀬戸雅宏，山部 昌：成形加工，**13**(12)，812(2001)
- 6) 平野雅彦，藤井昌浩，河野俊一，藤野宏史：成形加工，**6** (4)，271 (1994)
- 7) 横田 肇，浅野秀樹：日本機械学会論文集(A 編)，**543** (57)，168 (1991)
- 8) 高亀 寿，浅野秀樹，宮野 靖：材料，**461**(40)，219 (1992)
- 9) 山下勝久，野々村千里，山田敏郎：成形加工，**13** (6)，400 (2001)