

樹脂成形における成形条件とモルフォロジーと力学的物性に関する研究

製品科学課
生産システム課

高松周一、水野渡*
早苗徳光**

1. 緒言

高分子材料の物性は、高分子材料の微細構造（モルフォロジー）に大きく依存している。このため、高分子材料のモルフォロジー観察は、物性を解析・研究する上で重要な解析手法である。

一般的に、高分子材料のモルフォロジー観察は、透過電子顕微鏡(TEM)観察により行うが、像コントラストを得るために、電子染色剤（四酸化オスミウム OsO₄^{1, 2)}、四酸化ルテニウム RuO₄^{3, 4)}等）に依って電子密度を高め、超薄切片を調製することで、TEM 観察を行う。

本研究では、代表的な非晶性樹脂を用い、成形条件が成型品のモルフォロジーにどのような影響を与え、その結果、力学的物性にどのような影響を及ぼすかを検討することを目的とした。本報では、成形条件とモルフォロジーの相関について報告する。

2. 実験

2. 1 試料

試料は、標準グレードのアクリロニトリル-ブタジエン-スチレン(ABS)樹脂（スタイラック ABS100：旭化学工業製）である。

2. 2 成形

樹脂成形は、ソディック社製スクリープリプランジャー式射出成形機 TR-150S を用いて成形した。

標準的な成形条件は、樹脂温度 230℃、金型温度 50℃、保圧時間 10 秒とし、保圧圧力を 10、及び 50MPa にて、長さ 200mm、幅 40mm、厚さ 2mm の試料を作製した。

2. 3 包埋、電子染色

厚さ 2mm に成形されたシートの表層部、中心部、及びその中間部から樹脂充填方向に対し垂直方向に糸状に樹脂を切り出し、エポキシ樹脂との接着性向上のため OsO₄ 結晶の気相中において、60℃、3 時間染色した。

この試料をエポキシ樹脂包埋後、トリミング、面出しを行った。面出しした薄切面に対して、OsO₄ 結晶の気相中において、60℃、3 時間、次いで、RuO₄ 水溶液の気相中において、60℃、3 時間染色を行った。

2. 4 透過電子顕微鏡(TEM)試料作製

Reichert 社製 ULTRACUT UCT ミクロトームでダイヤモンドナイフを使用し、室温にて上記エポキシ樹脂包埋試料を約 50nm の超薄切片に切り出した。この切片を、カーボン膜の張られた TEM 観察用銅グリッド上に捕集し、TEM 観察用試料とした。

TEM 観察は、加速電圧 80kV で、日本電子（株）製透過電子顕微鏡 JEM-1200EXS を用いて行った。

3. 結果と考察

まず、典型的な ABS 樹脂のモルフォロジーを示す。図 1 は、高保圧で平板成形品の中心部から得られた TEM 像である。OsO₄ 染色剤は、不飽和ポリマー（ブタジエン:PB）を染色し、また RuO₄ 染色剤は選択的にラメラの非晶部を染色するために、TEM 像内では ABS 樹脂の PB 粒子、非晶部が黒く観察される。図 1 では、平均粒径約 100nm の PB 粒子が観察されている様子がわかる。このような TEM 像に対し、走査型 TEM にて元素分析を行い、Os、Ru のマッピングを行う事で、二重染色の効果とモルフォロジーを評価している報告もある。⁵⁾

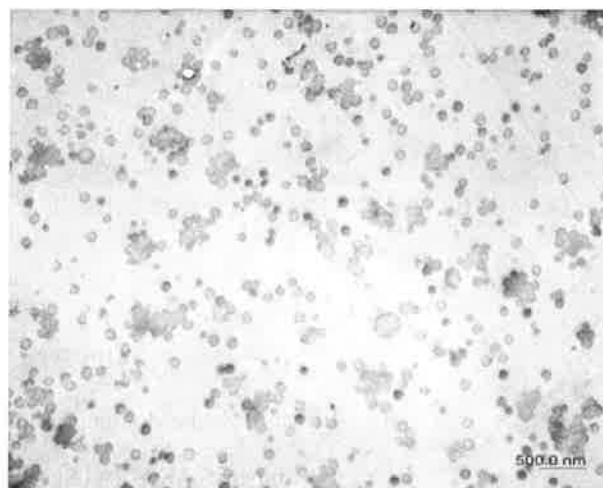


図 1 ABS 樹脂の TEM 像（中心部/高保圧）

なお、高倍率像では、粒径約 500nm 以上の PB 粒子にのみ、主にマトリクスを形成するアクリロニトリル-スチレン(AS)が取り込まれているサラム構造が確

*現 生産システム課

**現 企画管理部

認された。

図2に、高保圧で平板成形品の表層部と中心部の中間部分から得られた TEM 像、図3に、高保圧で平板成形品の表層部から得られた TEM 像を示す。

図1の TEM 像と比較して、表層に近づくにつれて PB 粒子が楕円形となり、且つ一定方向に配向していることが確認された。

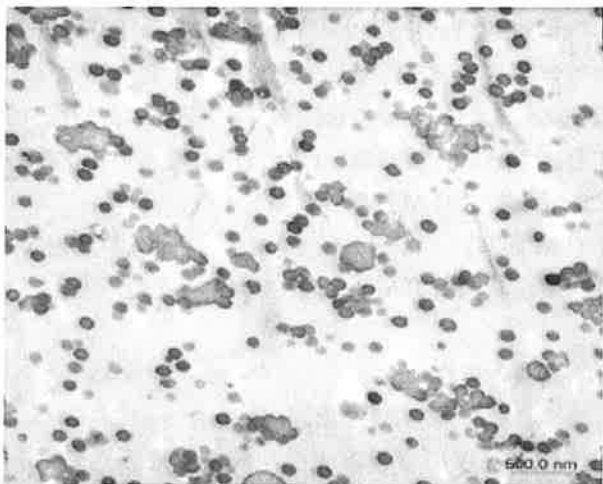


図2 ABS樹脂のTEM像（表層と中心の中間部/高保圧）

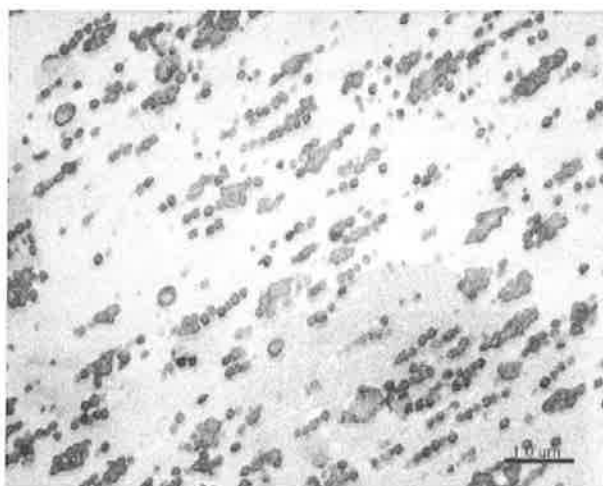


図3 ABS樹脂のTEM像（表層部/高保圧）

TEM 観察試料とした ABS 樹脂は、射出成形により成形されていることから、表層では、樹脂充填時、金型での急冷が起こる段階で ABS 樹脂の PB 部分の凝集と樹脂充填方向への配向がほぼ同時に起こっているためと考えられる。中心部については、表層に比して冷却が穏やかであり、PB の凝集が AS 樹脂中で均一分散した状態で起こったためである。なお、PB 粒子の変形方向、配向方向が成形時の充填方向と考えられる。

また、表層と中心部の中間から得られた TEM 像は、表層と中心部の中間的な像であることから、樹脂充填時に PB 粒子が変形する剪断力を受けるものの、PB 粒子が配向するまでの剪断力は受けていないことを示唆している。

樹脂充填時の保圧とモルフォロジーの相関については、表層において、PB 粒子形状が若干高保圧の方が充填方向に変形していることが確認された。中心部に関しては、高保圧試料の PB 粒子が保圧により充填方向へ変形することを予測したが、低保圧試料と比較しても大きな相違は認められなかった。これらの相関性については、今後の検討課題である。

謝辞

本研究の推進にあたり樹脂成形にご協力頂いた、三光合成株式会社 技術本部（当時） 亀田隆夫氏に御礼申し上げます。

参考文献

- 1) E.H.Andrews and J.M.Stubbs, *J.R.Microsc. Soc.*, **82**, 221(1964)
- 2) K.Kato, *Polym. Eng. Sci.*, **7**, 38(1967)
- 3) J.S.Trent, J.I.Scheinbeim, and P.R.Couchman, *Macromolecules*, **16**, 589(1983)
- 4) J.S.Trent, *Macromolecules*, **17**, 2930(1984)
- 5) S.Hosoda and K.Kojima, *Polym. Commun.*, **30**(3), 83 (1989)

キーワード：ABS樹脂、モルフォロジー、TEM、電子染色

Effect of Resin Molding Condition on Morphology and Properties of ABS

Shuichi TAKAMATSU, Wataru MIZUNO and Norimitsu SANAE

In order to investigate the effect of resin molding condition on morphology, TEM observations were made. As a result, it was clearly that the shape of the PB particles differed in the difference of packing pressure. It was also noted that the difference occurred in shape and dispersion state of PB particles in thickness direction of the molding.