

コアシェル型アクリルゴムブレンドPMMAの粘弾性挙動

Viscoelastic behavior of core-shell acrylic rubber blended PMMA

(カネカ) ○ (正) 羽田野恵介、(山形大) (正) 杉本昌隆、

(学) 六角太郎、(正) 小山清人

Abstract

We investigated the viscoelastic behavior of core-shell acrylic rubber blended PMMA(CSRP) which was used for various application because of its high strength and elongation. G' and G'' of CSRP were influenced by content of rubber, degree of cross linking of rubber and copolymer content(shell) grafted on rubber(core). Especially, in high graft polymer ratio, viscoelastitisty of CSRP show high strage modulus . We consider that it is due to development of entanglement between graft-graft chains.

Key word: Core-shell acrylic rubber, Viscoelastitisty, Graft polymer, PMMA, Rheology

1. 諸言

PMMA は高透明・高耐候・高級感などの特性をもち射出成型体やフィルムなどとして自動車部材を始めとした多くの分野で用いられている。一方でその高い有用性にも関わらず、脆性破壊しやすく、またフィルムにおいては屈曲での割れやクレーズによる白化など、真空成型を含む二次加工や実使用で問題となる場合がある。

PMMA の靱性、二次加工性を向上させる手法として、ABS¹⁾のようにマトリックス (PMMA) と相溶・分散しやすい外層高分子成分 (シェル・グラフト) を形成させた軟質アクリルゴム成分 (コア)、いわゆるコアシェル型ゴムのブレンドが近年では挙げられる。コアやシェルの組成などを調整することで PMMA 単体では発現できない特性を付与できる一方で、レオロジー特性が大きく変化し成形加工性に影響を与える。実際にメーカー独自のノウハウやトライアンドエラーにより材料開発が行われているが、基礎的なレオロジーの研究は報告例がない。本研究は材料設計・成形加工性制御にあたりコアシェル型アクリルゴムブレンド PMMA(CSRP)組成の粘弾性特性への影響について検討する。

Keisuke Hatano*, Masataka Sugimoto, Taro Rokkaku, Kiyohito Koyama

*KANEKA Corporation

5-1-1, TORIKAI-NISHI, SETTSU OSAKA
566-0072, JAPAN

Tel: 072-653-8262, Fax: 072-653-8283

E-mail: Keisuke_Hatano@kn.kaneka.co.jp

2. 実験

・材料

本研究で用いたコアシェル型アクリルゴム(CSR)のコアはアクリル酸ブチル:メタクリル酸メチル=80:20の組成比で調製し、架橋剤として多官能アクリレートのコアに対して0.5~3wt%使用した。シェル(グラフト)はメタクリル酸メチルをコアに対して35~150wt%共重合し、CSRを調製した。シェル量(グラフト率)は連鎖移動剤(CTA)を用いて調整した。グラフト高分子の分子量測定はシェル成分のみ単独重合し溶剤(THF)に溶解できる系にて実施した。

得られたゴムCSRをPMMA($M_w=135,000$)を用いてCSR/PMMA=5/95, 10/90, 20/80, 30/70のブレンド比率にて混練機(LABOPLASTO MILL 東洋精機社製)を用いて260℃にて5分混練し、得られた試料をプレス成形にて測定用試験片を作製した。

・レオロジー特性

TA instruments 社製の粘弾性測定装置(ARES)を用いて、線形粘弾性を測定温度260℃にて測定した。

3. 結果および考察

3.1 架橋度による粘弾性への影響

ゴムの架橋度の影響を調べるため、コア単体に対し架橋剤量を変化させたものの動的粘弾性の結果をFig.1に示した。架橋剤量の増加に伴い G' が増加することが分った。特に架橋剤量3wt%では低周波数領域での周波数依存性が極めて小さくなった。 10^{-2}rads^{-1} での値を G_e とすると、3wt%では架橋点間分子量が21,000と、0.5wt%の

101,000 に比べて大幅に小さくより架橋構造が強くであることを示す影響と考えられる。

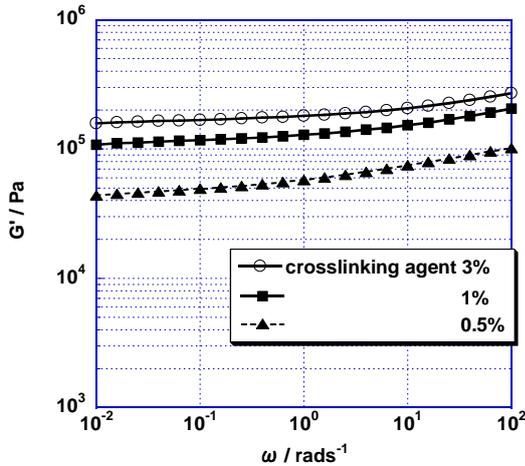


Figure 1 Storage modulus of core with crosslinking agent of 0.5, 1, 3%.

3.2 グラフト率と粘弾性の関係

グラフト率(ゴムに対するグラフト高分子の wt%)の影響を調べるため、ゴム量と架橋度は一定にしてグラフト率毎の CSR の動的粘弾性における周波数依存性を測定した結果を Fig.2 に示した。グラフト率の増加に伴い G' が増加することが分かった。特にグラフト率 100% では単調増加ではなく、低周波数領域の周波数依存性が小さい傾向を示した。これはグラフト高分子の分子量が、グラフト率 100% の系 ($M_w=56,900$) とグラフト率 35% の系 ($M_w=12,000$) とでは PMMA の Me ($10,000$) に対して大きな差があることの影響と考える。

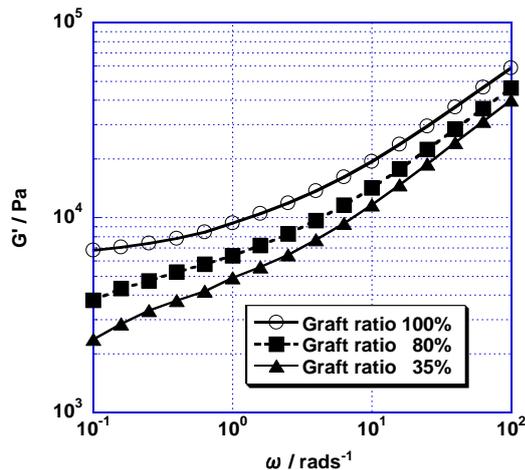


Fig 2 Storage modulus in of CSR with graft ratio of 35, 88, 100%.

3.3 CSR の PMMA へのブレンド量と粘弾性

CSR のブレンド量の影響を調べるため、各ブレンド量毎の動的粘弾性を測定した結果を Fig.3 および Fig.4 に示した。グラフト率 80% の系ではゴム量が増加するにつれ G' が比較的単調増加する

のに比べて、グラフト率 150% の系では CSR 量 30wt% において G' の大幅な増加を示し、特に低周波数領域での周波数依存性が小さい傾向を示している。これらはグラフト高分子の分子量が、グラフト率 150% の系 ($M_w=92,500$) とグラフト率 80% の系 ($M_w=37,400$) とでは PMMA の Me ($10,000$) に対して差が非常に大きいことと、特に CSR の濃度が高い系ではグラフト高分子とマトリックスの絡み合いに加えて、グラフト高分子同士の相互作用も影響していると推察される。

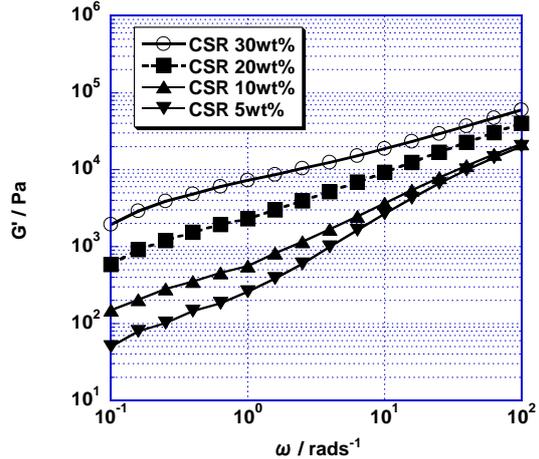


Fig 3 Storage modulus of CSR with CSR (80% graft ratio) of 5, 10, 20, 30wt%..

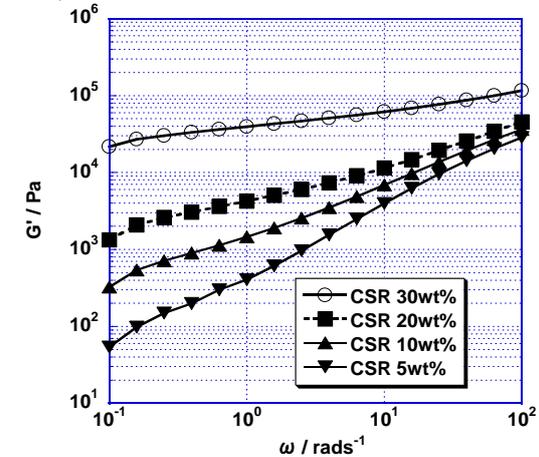


Fig 4 Storage modulus of CSR with CSR (150% graft ratio) of 5, 10, 20, 30wt%..

4. 結言

CSR において架橋度、グラフト率、ゴムブレンド量の増加により G' が増加した。高いグラフト率の系で G' は単調増加でなく、ゴム量 30wt% においてグラフト同士の絡み合い起因の大幅増加を示した。

参考文献

- 1) 青木雄二 日本レオロジー学会誌 20, 7 (1979)