

2D16 コアシェル型アクリルゴム分散 PMMA の動的粘弾性に及ぼすグラフト密度の影響

(山形大院・理工)○石塚健悟¹, Sathish K.Sukumaran¹, 杉本昌隆¹, (カネカ)羽田野恵介²

1. 諸言

脆性高分子材料の強化のため、ゴム粒子を混練する方法が行われている。PMMA の脆性改善においては、透明性を維持するためにゴム粒子が均一に分散していることが望ましく、PMMA と屈折率の近い球状のアクリル系ゴム粒子が混練される。本研究に使用したゴム粒子は、マトリックスとの親和性向上のため外殻にマトリックス層と同種の PMMA をグラフトした、コア-シェル型ゴム (CSR)である。CSR はゴム粒子径や、コアに対するシェルの重量分率(グラフト密度)を変化させることが可能であるが、ゴム粒子の分散性とグラフト密度の関係を調査した研究例はあまり多くない。CSR ブレンド系として広く研究された ABS 樹脂の場合、グラフト密度がゴム粒子の分散性と粘弾性に大きく影響を及ぼすことが報告されている[1]。また、近年ポリマーナノコンポジット分野において、粒子の空間分布制御の解析が行われており、粒子の分散制御には、熱履歴とマトリックスおよびグラフト分子量が重要なパラメータとなっている[2]。本研究では、ゴム粒子分散に対するグラフト密度、分子量、熱履歴のパラメータの影響を調査した。

2. 実験

マトリックスはPMMAを使用した。CSRの組成は、コアが架橋ブチルアクリレート(PBA)、シェルがPMMAからなる。ゴム粒子に対するグラフト鎖の重量分率(=グラフト密度)の異なるCSRを5種類用意し、マトリックスPMMAにそれぞれゴム重量比で20 wt%を熔融混練した。動的粘弾性測定、および透過型電子顕微鏡(TEM)画像観察により、ゴム粒子の分散性を評価した。熱履歴によるゴム粒子の分散性を評価するため、混練後に試験片を成形したサンプルと、混練後に成形したのち、220 °C、減圧の環境下で1.5hrアニールしたサンプルを比較した。

3. 結果と考察

ゴム粒子の分散安定性評価のため、220 °C、線形ひずみ範囲の貯蔵弾性率 G' の時間依存性を調査した。その結果、低グラフト密度($\sigma=0.068 \text{ nm}^{-2}$)は時間とともに G' が上昇した。これはゴム粒子の凝集による構造形成の影響と示唆される。熔融混練後に取り出した樹脂片と、 G' 時間依存性測定を行った後に回収した樹脂片を TEM により構造を観察したところ、ゴム粒子が凝集し、構造を形成していることがわかった。

アニール処理を行った、ゴム粒子表面のグラフト鎖の密度 σ の異なるサンプルの周波数分散測定を行った結果が Fig.1 である。低周波数領域において、粒子分散系に特徴的な長時間緩和挙動が観察された。低周波数領域の G' のグラフト密度 σ 依存性を明確に示すために、周波数 $\omega=0.1 \text{ rad/s}$ における G' を σ に対してプロットしたのが Fig.2 である。 $\sigma=0.12 \text{ nm}^{-2}$ のとき G' は最も小さく、ゴム粒子が良好に分散する最適グラフト率 σ_c と考えられる。低周波数領域における G' の長時間緩和挙動は、粒子の分散性と関連しており、グラフト密度が σ_c よりも低いときも、高いときもゴム粒子は凝集する傾向にあると考えられる。

参考文献

- [1] R. Hasegawa, Y. Aoki, and M. Doi, *Macromolecules*, 29, 6656-6662 (1996)
- [2] P. Akcora, et.al, *Nature mater*, 8, 354-358 (2009)

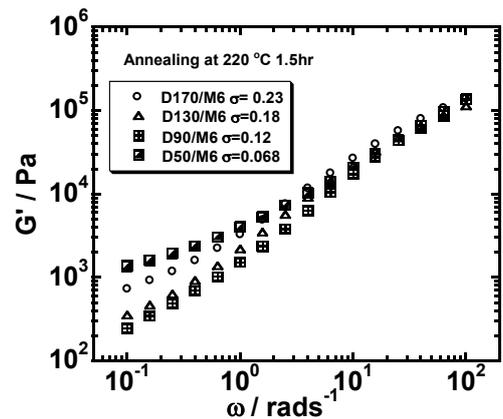


Fig.1 Storage modulus G' of annealed samples.

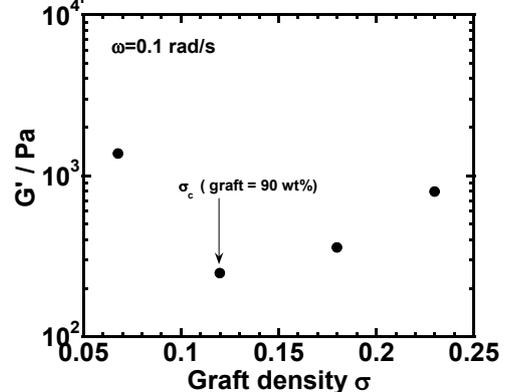


Fig.2 Storage modulus G' at $\omega=0.1 \text{ rad/s}$ of annealed sample plotted against graft density σ .