

# A B S 樹脂の組成と物性(1)

## 組成分析

迫 村 寿 男  
橋 本 勉 生  
出 原 道 生  
小 山 憲 治

### Structure and Properties of ABS Resin [I]

Analytical Methods of Components of ABS Resin, and Relation between Components and Properties of ABS

Toshio Sakomura  
Tsutomu Hashimoto  
Michio Izuhara  
Kenji Koyama

The properties of ABS resin are based on the structure of grafted or copolymerized substances and the content of each components controlled by the conditions of polymerization. Therefore, it is difficult to make a quantitative treatment on the contribution of each factor.

In this paper, the determination of each component and the fraction of ABS whole polymer were discussed. Acrylonitrile content was determined by elemental analysis and butadiene content was determined by iodometry. Conclusions obtained were as follows.

- 1) The higher is the content of butadiene and acrylonitrile, the higher is the impact strength.
- 2) The higher is the content of styrene and acrylonitrile, the larger is the tensile strength.
- 3) The molecular weight and molecular weight distribution of commercial ABS resin (non-grafted) are 160,000~100,000 and about 1.7~2.0, respectively.

## 1. 序 論

ABS樹脂は主としてジエン系ポリマーをベースポリマーとし、アクリロニトリル、スチレンを共重合した樹脂で、耐衝撃性が優れているのが特徴である。したがって、化学組成が多成分であるばかりでなく、ゴムをベースとする相とAS樹脂の相から成る二相構造を形成している。実際の製品は、組成、重合方法によって極めて複雑な多相構造をなした多数の Grade が市販されている。だからABS樹脂の物性を考える場合、まず、ゴム相、樹脂相について、おのおの点を検討する必要がある。

- 1) 化学的組成
- 2) 粒子の大きさ、および分散状態

すなわち、ゴム、樹脂自体の化学的構造はもとより、粒子の大きさ、分散状態、ゴムと樹脂の橋渡しの役割をしているグラフトされたAS樹脂の分子特性の研究が必要である。

ABS樹脂の性質を決める要素は数多くあり、ゴムの性質と構造、ゴムの粒子径、含有率、樹脂の組成、樹脂の分子量など要因と性質との関係を一義的に決めることは出来ない。したがって、ABS樹脂についての一般的解析法はなく、個々の成分について行なわれる解析法を組合わせて構造解析するのが一般的である。ABSの構造と物性の相関は、現在の高分子物性の解析手段を駆使して多面的なアプローチを行ない、かつ、それらのデータが総合化されなければならない。組成と物性について

て, Frazer<sup>11)</sup> は, 定性的ではあるが詳細に報告している。加藤ら<sup>10) 14) 15)</sup> は, 生物学で広く応用されていた染色法を用いて樹脂のゴム部分を染色し, 電顕観察から, ゴムの粒子径, 粒子径分布, 構造について報告している。さらに, レオロジーの分野から, 高柳ら<sup>16) 17)</sup>, 松尾らは, ゴム強化プラスチックの構造と力学的性質について報告している。ABS樹脂の分別法は, Gesner<sup>2)</sup> らが, シクロヘキサン, キシレンを溶媒として, グラフトしたABS樹脂とグラフトされていないAS樹脂に分別している。

本報では, ABS樹脂のアプローチの第一段階として各成分の分析法を検討した結果と, 市販ABS樹脂の組成, グラフト率, グラフトされていないアクリロニトリル-スチレン共重合体の分子量, 分子量分布について報告する。さらにこの方法により測定した組成と物性について報告する。

## 2. 実 験

### [1] 装 置

元素分析器: Perkin Elmer 社製

G P C: 島津社製 GPC-1A型

### [2] 試 薬

一塩化ヨウ素の酢酸溶液: 市販一塩化ヨウ素 8.1 g を市販特級酢酸 1 l に溶解する。褐色試薬瓶に入れ, 冷暗所に保存する。使用直前に標準ハイポ溶液(1/10N), 指示薬にデンプン溶液を用いて標定する。

標準ハイポ溶液: 市販特級  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  を 25 g 精秤し, 純水に溶解し, 全量 1 l とする。ヨウ素酸カリウム標準試薬を常法により処理して, 常法に従って標定した。

その他の試薬; 試薬はすべて市販特級を用いた。

### [3] 実験操作

#### (1) ポリマーの精製

ベンゼン: メチルエチルケトン (1; 2) 混合溶媒 200 ml にポリマー 5 g を溶解 (分散) 後, 多量のメタノールに注入し, ポリマーを析出させる。この操作を 3 回繰返した後 48 時間以上室温で真空乾燥する。

#### (2) ポリマーの分別

ポリマーの分別は, 精製試料を用いて Fig. 1 に示すダイアグラムで行なった。各フラクションを室温で真空乾燥した。

#### (3) GPCによる分子量、分子量分布

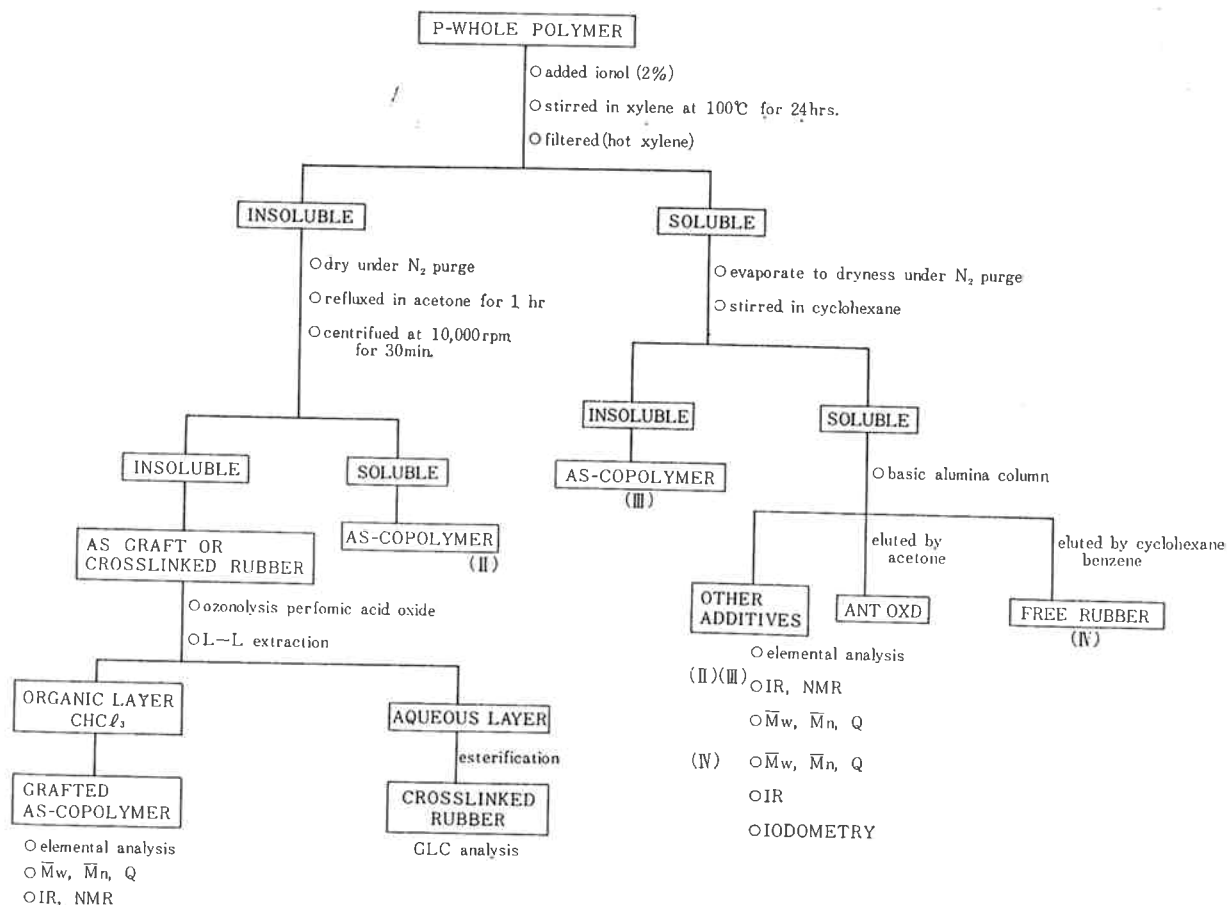


Fig. 1 Schematic diagram of fractionation of ABS resins

分別したグラフトされていないアクリロニトリル-スチレン共重合体をテトラヒドロフランに溶解し、つぎの条件でGPCにより分子量、分子量分布を求めた。

solvent ; tetrahydrofuran  
column ;  $10^6 \cdot 10^5 \cdot 10^4 \cdot 10^3 \text{ \AA}$   
flow rate ; 1.0ml/min  
calibration ; Standard polystyrene

#### (4) 組成分析

1) アクリロニトリル：精製したポリマーおよび分別した各フラクションのポリマーのC, H, Nの元素分析をし、窒素含量から次式によりアクリロニトリル含量を求めた。

$$AN(\text{wt}\%) = f \times \frac{N}{M_{AN}}$$

f ; 窒素 content  
N ; 窒素原子量  
 $M_{AN}$  ; ANの分子量

2) ブタジエン (ジェン系ポリマーの不飽和) 試料 0.1g 秤量し、300ml 三角フラスコに入れ、クロロホルム 100ml を加えて一昼夜放置して、充分膨潤分散させたのち、一塩化ヨウ素の酢酸溶液を 50ml 加え冷暗所に 4 日間置き反応させる。放置後、デンプン溶液を指示薬に用い標準ハイポ溶液で残留ヨウ素を滴定する。ハイポ溶液消費量から付加したヨウ素量を求め、次式によりブタジエン量を計算する。

$$PBD(\text{wt}\%) = \frac{1}{2000} \times \frac{(N_1 f_1 V_1 - N_2 f_2 V_2) \times 54}{w} \times 100$$

w ; 試料採取量  
N ; 試薬濃度  
f ; ファクター  
V ; 試薬の加えた量 (ml)  
1, 2 : 1 は一塩化ヨウ素  
2 は標準ハイポ溶液

### 3. 結果と考察

#### [1] ポリマーの精製

ABS樹脂の各成分のホモポリマーの溶媒は、全く異なった系列のものである。特にアクリロニトリルとスチレン、ブタジエンでは一方が良溶媒であれば他方が全く溶解しない溶媒である場合が多い。しかも、ブタジエンはゲル化している (電顕写真から、市販ABS樹脂のゲルの粒子径はほぼ  $0.1 \sim 0.5 \mu$ ) ので溶解はしない。そこで、スチレン-アクリロニトリル共重合体を溶解し、ゲルを良く膨潤させる溶媒にジクロロメタン、クロロホルム、メチルイソブチルケトン、メチルエチルケトン、ベンゼンおよび、これらの混合溶媒が考えられる。これら

の単一および混合溶媒について検討した結果ベンゼン/メチルエチルケトン=1/2の混合溶媒を用いた時良い結果が得られた。以後の実験では、この混合溶媒を用いてポリマーを精製した。精製の段階で各成分の残留モノマー、および、オリゴマー領域の化合物はポリマー中から除去されている。

#### [2] ポリマー (ABS) の分別

複合系ポリマーの構造と物性の関係を明確にするためには、オーバオールポリマーについて考察するのも重要であるが、フラクションに分別し、各フラクションの持つ構造と物性の関係を求めることも重要である。

ABS樹脂の分別法にはジェスナーらの方法、その他の方法等がある。この報告では、ABS樹脂の溶媒に対する溶解性、安定性、および分別の迅速性の立場から Fig. 1 に示す方法で分別した。市販ABS樹脂を分別した分別収量、各フラクションの割合を Table 1 に示す。分別収量は約95~98%であった。この分別法は簡単であるが、分別に時間を要し、各フラクションの割合の再現性がやや悪く、相対誤差 $\pm 6\%$ であった。したがってグラフト効率を正確に求めることが出来ない。分別法

Table 1 The yield of fractionation of commercial ABS resins.

Sample	Type	Yield	Fraction			Reference
			grafted ABS	free -AS rubber	free rubber	
A 1	HH I	90	41	48	0.2	
A 2	H I	91	32	58	0.8	
A 3	HD	99	29	70		
A 4	H I	81	17	62	0.7	
A 5	H	93	13	80	0.2	
A 6	M I	99	13	86	0.1	
B 1	M	100	28	72	0.1	
B 2	M I	93	17	76	0.1	
B 3	H I	99	26	73	0.1	
B 4		96	25	71	0.4	
B 5	HD	99	30	69	0.1	
C 1	HH I	92	32	59	0.5	
C 3	MH	97	16	81	0.4	
C 4	H	96	9	87	0.1	
C 5	M	90	15	67	7	

については、今後、再現性のある方法を検討しなければならない。

### [3] 組成分析

A B S 樹脂の組成分析は赤外吸収スペクトルによる方法、他の化学的方法等がある。I R による方法は、アクリロニトリル、ブタジエン、スチレンのそれぞれのキープバンドが  $2240\text{cm}^{-1}$ ,  $1630\text{cm}^{-1}$ ,  $1603\text{cm}^{-1}$  (または  $699\text{cm}^{-1}$ ) であることから、高温、または低温で重合したポリブタジエンに、ポリアクリロニトリル、ポリスチレンまたはこれらの共重合物をブレンドした標準試料を作成し、検量線を作成して、これを基に未知試料の各成分組成を求めている。この方法の欠点は、A B S 樹脂のブタジエンラックスの trans, cis, 1, 2 結合の割合が重合温度等の重合処方の違いにより変化する。それ故 I R スペクトルの吸収強度が異なる。ポリアクリロニトリル、ポリスチレンブレンドと共重合物の I R スペクトルは異なる。これらの理由から、I R による方法は測定試料の調製が困難であるばかりでなく、検量線作成の測定条件と、実試料の測定条件が違うので誤差の原因となる。前者についての補正は米田らが計算により行なっているが一般的でない。そこで、本研究では前述実験 (4) の方法により A B S 樹脂、および、その分別物の組成を決定した。

元素分析の窒素含量から精製ポリマー、分別物のアクリロニトリルモノマー単位の重量%を求めた。装置誤差が窒素として  $\pm 0.3\%$  であるからアクリロニトリルとして  $\pm 1.0\%$  の誤差となる。

ポリブタジエンの定量法は、I R による方法、(P B D の  $1630\text{cm}^{-1}$  の  $\text{C}=\text{C}$  吸収バンドを用いる)、Crompton らの行なったスチレン-ブタジエンラバー、あるいは H I ポリスチレン中の不飽和度を求める方法が報告されている。ポリマーのクロロホルム溶液中で、酢酸一塩化ヨウ素のヨウ素が二重結合に付加する速度は小さい。Fig. 2 に反応時間と反応度を示した。この図から暗所でヨウ素付加反応は70時間以上でほぼ一定となる。したがって本実験では96時間 (4日間) とした。

相対誤差は  $\pm 5\%$  である。

スチレン含量は  $100 - (A + B)$  とした。したがって、耐熱グレードに用いられている  $\alpha$ -メチルスチレン、ラバーとして S B ラテックスを用いている場合、スチレン含量に含まれている。

以上検討した方法で求めた、組成、グラフト効率、グラフト率および、グラフトされていない A S 共重合体の組成を Table 2 に示した。

### [4] 組成と物性

A B S 樹脂の各成分と基礎物性の関係を Fig. 3~

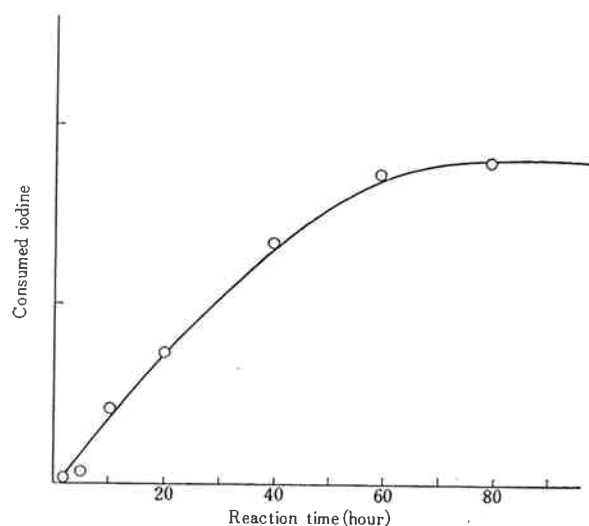


Fig. 2 Influence of reaction time of butadiene and iodo monochloride

Fig. 5 に示した。Frazer らは各成分と物性の関係をごく定性的に報告している。だが、A B S 樹脂等の複合材料は成分のみならず分子構造、組織形態により性質も大きく変化する。したがって、一義的に組成と物性の相関性を出すことは困難となる。Fig. 3 に示すように、同じベースラテックスを用い、重合処方がほぼ同じであればゴム含量が増加すれば衝撃強度も増加する。

この関係は、プラフト重合した A B S に A S 共重合体をブレンドした A B S 樹脂ではほぼ直線となる。この傾向は引張強度とアクリロニトリルまたはスチレン含量との関係にも表わされていて、ベースラテックスおよび重合条件が同一あるいは近似していれば、Frazer らの提唱している説は正しい。Fig. 3~5 にも見られるように、A あるいは C 社の A B S 樹脂について、ブタジエン含量が増加すれば衝撃強度は急に増加する反面引張強度は低下し、ブタジエン含量が 10% 以下になると硬度も急激に低下し、ロックウェル硬さで 100 以下となる。この点からも A B S 樹脂の組成はどの組合せが最も良いか断定することは困難で、組成のコントロールだけで物性を向上させることは出来ない。ただ、これまでの市販 A B S 樹脂のブタジエン含量は、樹脂としての衝撃強度が要求されるならば 13~25wt% である。さらに衝撃性、引張強さ等を増すためには、ゴムの架橋度、グラフト率を増す方向に進むものと考えられ。

### [5] 市販 A B S 樹脂のグラフトされていないスチレン-アクリロニトリル共重合体の分子量、分子量分布

Fig. 1 のダイヤグラムによって分別したグラフトされていないアクリロニトリル-スチレン共重合体の分子量分子量分布を G P C により標準ポリスチレンを用いて

Table 2 Component of ABS Resins

Sample	Type	ABS component			①		COMPONENT Grafted ABS			Free AS		Free AS		
		AN	BT	ST (T-A -B)	G-AS T-AS	G-AS G-BT	AN	BT	ST (T-A -B)	AN	BT	×10 <sup>4</sup> Mw	×10 <sup>4</sup> Mn	Q
A 1	HH I	18	26	56	27.1	1.05	10.1	45.7	37.8			12.5	6.48	1.93
A 2	H I	20	22	58	21.5	1.17	11.3	44.7	41.2			13.4	7.67	1.74
A 3	HD	23	19	58	22.3	1.78	10.8	35.0	51.5			13.0	6.01	2.16
A 4	H I	22	14	64	10.5	1.26	10.9	42.3	42.2			15.2	7.07	2.15
A 5	H	25	12	63	7.2	1.04	10.2	46.6	38.4			18.9	7.89	2.40
A 6	MI	24	8	68	7.4	1.17	11.9	44.2	39.8			12.9		
B 1	M	22	11	67	11.2	0.69	8.1	51.6	27.4				6.42	2.00
B 2	MI	23	15	62	8.8	0.85	9.5	51.2	34.3			13.3	6.52	2.04
B 3	H I	26	18	56	13.2	0.72	10.9	57.5	30.6			8.3	4.15	2.00
B 4		25	22	53	8.4	0.36	7.1	72.1	19.1			10.9	5.44	2.01
B 5	HD	24	23	53	14.8	0.63	10.5	60.5	27.4			8.9	4.53	1.97
C 1	HH I	19	24	57	16.4	0.63	8	61	31	24	76	11.5	6.47	1.78
C 3	MH	23	12	65	7.3	0.66	8	60	32	25	75	14.5	7.47	1.94
C 4	H	26	5	69	6.1	1.85	15	35	50	26	74	16.2	9.12	1.78
C 5	M	21	17	62	8.1	0.79	10	56	34	25	75	13.4	7.52	1.78

① efficiency of grafted polym.  $\frac{\text{grafted AS} \times \text{yield}}{\text{total AS}} \times 100$

② grafted coefficient  $\frac{\text{grafted AS}}{\text{grafted BT}}$

測定した。その結果を Table 3 に分布図の一部を Fig. 6 に示す。Table から市販ABS樹脂の重量平均分子量は  $10.0 \times 10^4 \sim 16.0 \times 10^4$  である。耐熱グレードは  $\alpha$ -メチルスチレンが入っているから分子量は高くなる。分子量の相対的に低いグレードは高流動性の樹脂と言われているが各社各様で断定は出来ないが、一社の製品に限ってみると分子量は低く、 $\bar{M}_w$  は  $10.0 \times 10^4$  前後である。

#### 4. ま と め

補合系ポリマーのアプローチの方法は、溶液物性、レオロジーの分野のみならず、組成、組織形態の分野での成果を総合化しなければならない。本報では主として組成分析法を検討したこと、および、組成と物性の比較を試みた。Frazer らにより報告されているように、ABS樹脂の組成と物性との相関性が深いことがわかった。ただ、今回検討した分析法では成分により（特にアクリ

Table 3 Butadiene content of high impact ABS Resins

Sample	Type	Butadien
A 1	HH I	26
A 2	H I	22
A 3	H I	14
B 3	H I	18
B 4	H I	22
C 1	H I	24
D 1	H I	16
E 1	H I	11

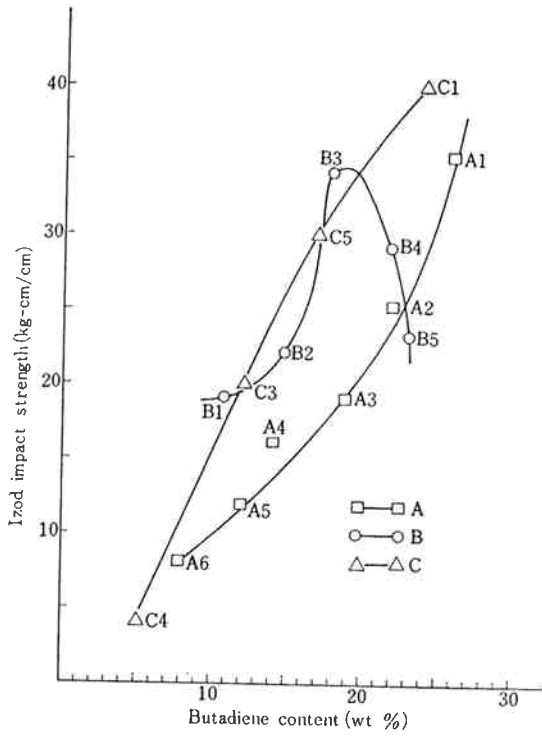


Fig. 3 Relation between butadiene content and izod impact strength

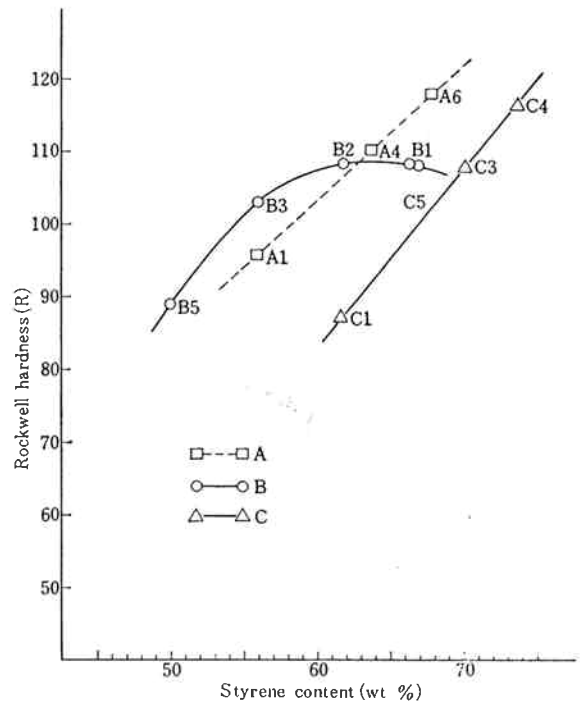


Fig. 5 Relation between styrene and rockwell hardness

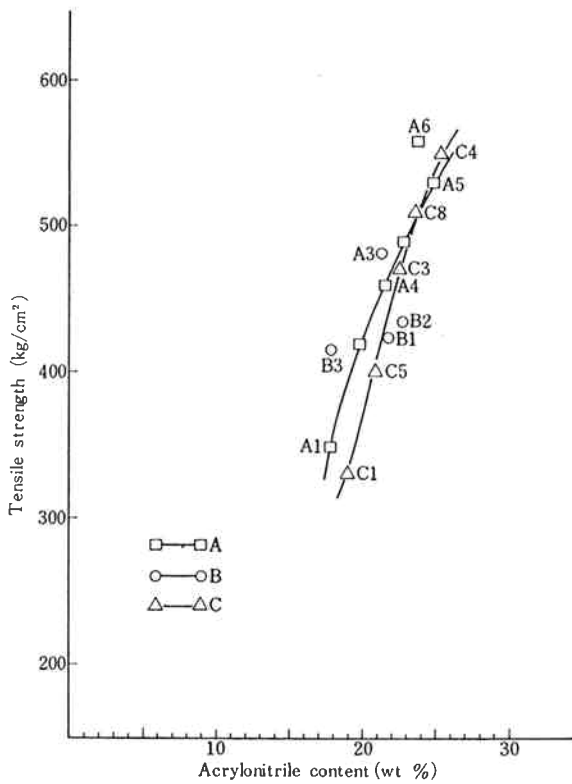


Fig. 4 Relation between acrylonitrile content and tensile strength

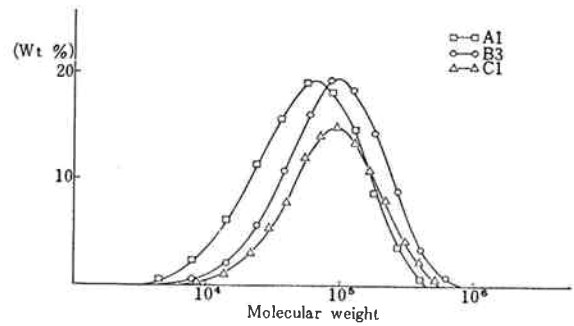


Fig. 6 GPC pattern of free AS copolymer in ABS resins

ロントリル、およびスチレン) 誤差が大きくなる要因を多分に含んでいる。分別法も現在のところ再現性が悪い。したがって、分別法は、溶媒条件を再検討し、再現性のある分別法を確立しなければならない。さもないと、グラフト効率、グラフト率の誤差が大きく、物性との比較が出来ない。

今後の論題として、分別法の検討とともにグラフトされている共重合体の解析法、ゴム部分の組織形態の研究が必要である。

## 文 献

- 1) T. R. Crompton and V. W. Reid ; *J. polymer Sci.*, **A 1**, 347 (1968).
- 2) B. D. Gesner ; *J. Appl. Polymer Sic.*, **11**, 2499 (1967).
- 3) H. Baumann and H. Lange ; *Die Ang. Makromol. Chemie* **9**, 16 (1969).
- 4) B. D. Gesner ; *J. Polymer Sci.*, **A 3**, 3825 (1965).
- 5) H. L. Dismore and Don C. Smith ; *Anal. Chem.*, **20**, 11 (1948).
- 6) J. L. Binder ; *Anal. Chem.*, **26**, 1877 (1954).
- 7) G. Riess ; *R. G. C. P. "Plastiques"*, **4**, 327 (1967).
- 8) E. B. Bradford and E. Vanzo ; *J. Polymer Sic.*, **A -1 6**, 1661 (1968).
- 9) M. Matsuo ; *Plastics*, **18**, (11), 17 (1967).
- 10) K. Kato ; *Plastics*, **19**, (1), 96 (1968).
- 11) W. J. Frazer ; *C. & I.*, **13** 1399 (1966).
- 12) "Applied Polymer Symposia NO 7 Polymer Modification Rubber and Plastics" P 67, (1968).
- 13) S. Newman and S. Strella ; *J. Appl. Polymer Sic.*, **9**, 2297 (1965).
- 14) K. Kato ; *Plastics*, **18**, (5), 61 (1967).
- 15) *ibid.* ; **18**, (6), 15 (1967).
- 16) M. Takayanagi ; *Plastics*, **13**, (9), 1 (1963).
- 17) S. Uemura and M. Takayanagi ; *Appl. Polymer Sci.*, **10**, 113 (1966).
- 18) S. G. Turley ; *J. Polymer Sci.*, **C**, (1), 101 (1963).