

界面活性剤の少量添加が PS, PMMA 発泡構造に及ぼす影響

Effect of a small amount of surfactant on microstructure of foamed PS and PMMA

(山形大学) ○ (学) 武田和也、(正) 杉本昌隆、(正) 谷口貴志、(正) 小山清人

The effect of a small amount of surfactant on microstructure of foamed PS and PMMA was studied by using batch process and CO₂. We have reported that the cell density increased and the cell size decreased by adding a small amount of surfactant into PMMA. On the other hand, the additive didn't effected foamed cell structure of PS.

Keywords: Carbon Dioxide, Foam, Surfactant, Polystyrene, Polymethylmethacrylate

1. 緒言

近年、環境問題やコストダウンといった点から超臨界二酸化炭素 (scCO₂) を発泡剤とした発泡成形方法が注目されている。この方法では微細な気泡の発泡体の成形が可能であり既に広く研究が行われているが、樹脂に有機系添加剤を加え気泡微細化を試みる研究はあまり行われていない。

過去に当研究室で界面活性剤の一種であるステアリン酸グリセリル(GS)を PMMA に添加することで気泡の微細化を図った研究が行われた。これは GS 中のカルボニル基と発泡剤である CO₂ との相互作用により CO₂ 含浸量が増加し気泡の微細化に繋がるのではないかとという予想から行われ、結果気泡は微細化したが CO₂ 含浸量は減少したという予想に反したが微細化は起きるという結果となった。

この結果を受け当研究では、他のポリマーを用いて界面活性剤の少量添加が気泡微細化に及ぼす効果の検証を行うことにした。今回は PMMA と比べ CO₂ 含浸量の少ない PS を用い比較実験を行った。

2. 実験

2.1 サンプル

試料は PS を、添加剤は GS と、同じくカルボニル基を持つステアリン酸マグネシウム (MgS)

の二種を用いた。樹脂と界面活性剤をラボプラストミル (東洋精機製作所) により混練したものを実験に用いた。詳細を Table.1 に示す。

Table.1 Characteristics of polymers

Sample1, 2	Sample3	GS or MgS (wt%)
PS	PMMA	0
PS/GSor MgS 01	PMMA/MgS 01	0.1
PS/GS or MgS 1	PMMA/MgS 1	1
PS/GS or MgS 3	PMMA/MgS 3	3

2.2 実験方法

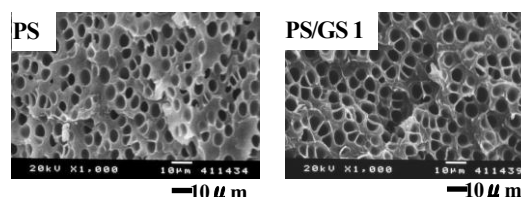
発泡剤に超臨界二酸化炭素(scCO₂)を用い、PS は発泡温度 80°C、PMMA は発泡温度 50°C、圧力 15MPa で発泡成形を行った。各試料の発泡温度は今回実験を行った結果中、それぞれの樹脂で最も微細な発泡をした温度である。本実験は樹脂による添加剤の効果を見やすくするため異なる温度で比較を行った。気泡構造は液体窒素中で凍結破断したサンプルの破断面を走査型電子顕微鏡 (日本電子社: SEM) で観察した。

また、時間変化に伴う scCO₂ の含浸量変化を磁気浮遊天秤 (日本ベル株式会社) で測定した。

3. 結果・考察

3.1 発泡実験結果 (PS/GS、PMMA/GS)

今回気泡観察をした結果を Fig.1 に、また比較を行うため過去の研究結果を Fig.2 に、平均気泡径、気泡数密度を Table.2 に示す。



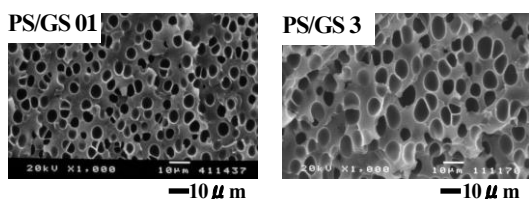


Fig.1 SEM micro graphs of foamed PS, PS/GS 01, PS/GS 1, PS/GS 3 (80°C、15MPa)

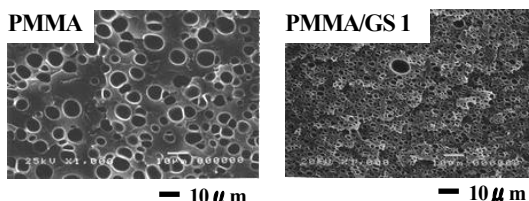


Fig.2 SEM micro graphs of foamed PMMA and PMMA/GS1. (50°C、15MPa)

Table.2 Average cell size and cell number density of polymers

Sample	Cell size (μm)	Cell number density (cells/cm ³)
PMMA	4.9	2.2×10^9
PMMA/GS 1	1.2	2.0×10^{12}
PS	4.4	2.6×10^9
PS/GS 01	4.0	4.2×10^9
PS/GS 1	3.9	3.9×10^9
PS/GS 3	5.8	2.0×10^9

PMMA/GS 1 で気泡径は約三分の一に、気泡数密度は約千倍になっており気泡が微細化していることが確認できるが、PS に添加した際は気泡径、数密度共に大きな変化は見られなかった。

3.2 発泡実験結果 (PS/MgS、PMMA/MgS)

平均気泡径、気泡数密度を Table.3 に、今回気泡観察をした結果を Fig.3、Fig.4 に示す。

Table.3 Average cell size and cell number density of polymers

Sample	Cell size (μm)	Cell number density (cells/cm ³)
PS/MgS 1	6.6	4.2×10^8
PS/MgS 3	9.0	1.7×10^8
PMMA/MgS 1	1.6	7.1×10^9
PMMA/MgS 3	1.4	5.7×10^9

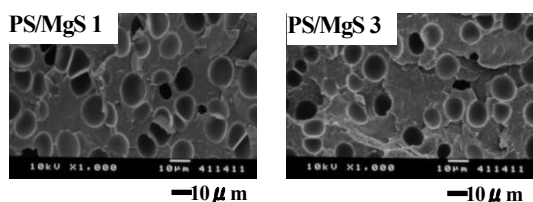


Fig.3 SEM micro graphs of foamed PS/MgS 1 and PS/MgS 3 (80°C、15MPa)

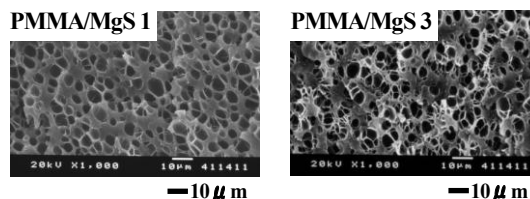


Fig.4 SEM micro graphs of foamed PMMA/MgS 1 and PMMA/MgS 3 (50°C、15MPa)

MgS 添加系は GS 添加系と比べ気泡径、数密度共に変化が少なかった。また、PS/MgS では PS よりも気泡が大きくなった。

3.3 scCO₂ 含浸量測定結果

今回測定した PS、PS/GS 1、GS の結果及び PMMA、PMMA/GS 1 のデータを Table.4 に示す。

Table.4 CO₂ solubility of PS, PS/GS 1, GS (80°C、15MPa) PMMA and PMMA/GS 1 (50°C、15MPa)

Sample	CO ₂ Solubility [g-CO ₂ /g-Polymer]
PS	6.7×10^{-2}
PS/GS 1	1.5×10^{-2}
PMMA	13.1×10^{-2}
PMMA/GS 1	11.3×10^{-2}
GS	6.4×10^{-2}

PS、PMMA 共に GS 添加により scCO₂ 含浸量が減少、特に PS で大きく減少した。また GS 単体への同条件の PS に近い含浸も見られた。

3.4 考察

PMMA/GS では 1wt% 以上添加すると気泡が拡大していく事が確認されており、PS/GS の結果からも値の変化は小さいが同様の傾向が見られることから、気泡を微細化させるための GS の適切な添加量は 1wt% 近辺であると推察される。

CO₂ 含浸量測定結果から、PS/GS 1 の含浸量が PS と比べ大きく低下したことによる気泡核数の減少が予測される。このため PS では気泡が微細化しなかったと言えるであろう。

MgS 添加系では特に PS/MgS 3 の場合に試料の白濁が確認され、添加剤が析出している事が予測される。PS/GS 3 でも若干の白濁は見られるが発泡結果に差が見られた。添加剤の分散状況の確認が今後必要である。

4. まとめ

PS に GS 及び MgS を添加しても気泡微細化効果は得られなかった。