

P20 フッ素系ハイパーブランチポリマーの添加がPMMA発泡体の気泡構造に与える影響

(山形大学院) ○浅川智洋 杉本昌隆 サティッシュ・K・スクマラン 小山清人
(日産化学工業) 小澤雅昭 松山元信

背景

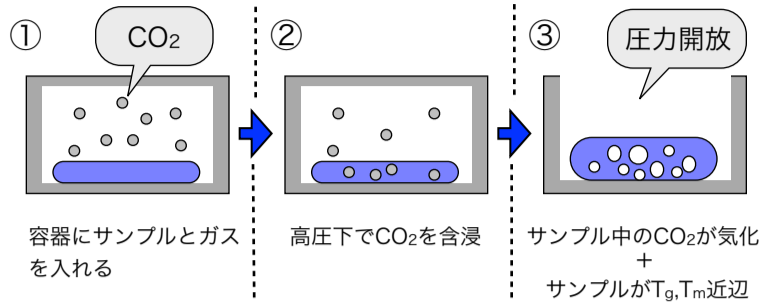


図1：超臨界状態の二酸化炭素を用いた発泡の概略図

超臨界状態のCO₂を用いた発泡 → 容易に微細な気泡をもつ発泡体を作製可能

さらなる微細化のためフッ素修飾シリカ粒子などの発泡核剤を添加

K.Goren, L.Chen, L.Schadler, R.Ozisk : *J. Supercrit. Fluids* 51 420-427(2010)

凝集によって発泡核剤としての効果が低下

PMMAに分散性がよいフッ素系高分岐ポリマーを用いる

目的

フッ素系高分岐ポリマーの添加がPMMA発泡体の気泡構造に与える影響を検討する

試料

Poly(methyl methacrylate) KURARAY Corporation, grade:PARAPET G (MFR:8 g/10min @T=230°C, 汎用グレード) + FA-200 (フッ素系高分岐ポリマー) 0.01~3wt% HBP-1 (高分岐ポリマー) 1~3wt%

Temperature 190°C
Revolution 50rpm
Mixing time 5min

実験結果

実験① ~ 動的粘弾性測定 ~

測定装置：ARES 測定ジグ：平行プレート (25mm, 8mm)
測定温度：170~240 °C 周波数：0.1~100 rad/s ひずみ：8~20 %

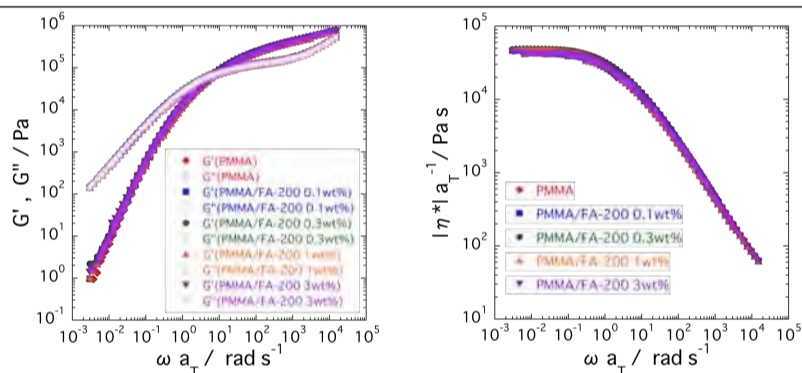


図2：基準温度190°Cにおける各サンプルのマスターカーブ

全ての添加量でPMMAの粘弾性カーブに重なる

➡ 添加量が少いため粘弾性特性に与える影響はないと考えられる

実験② ~ 一軸伸長粘度測定 ~

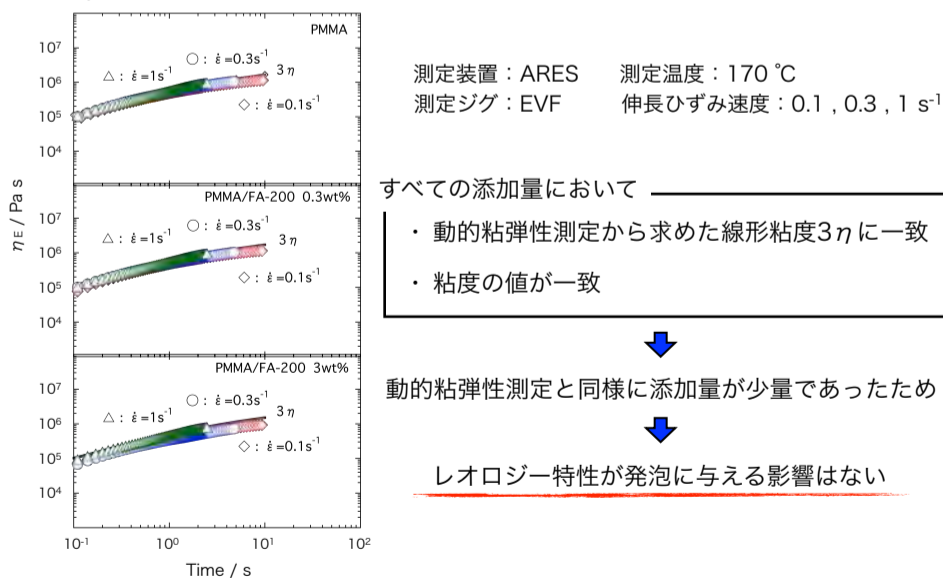


図3：各添加量での一軸伸長粘度

すべての添加量において
・動的粘弾性測定から求めた線形粘数 3η に一致
・粘度の値が一致

動的粘弾性測定と同様に添加量が少量であったため

レオロジー特性が発泡に与える影響はない

実験③ ~ 二酸化炭素含浸量測定 ~

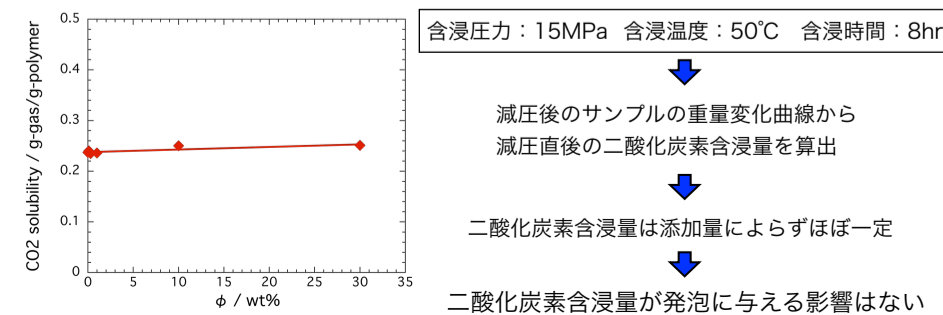


図4：各添加量での二酸化炭素含浸量

含浸圧力：15MPa 含浸温度：50°C 含浸時間：8hr

減圧後のサンプルの重量変化曲線から
減圧直後の二酸化炭素含浸量を算出

二酸化炭素含浸量は添加量によらずほぼ一定

二酸化炭素含浸量が発泡に与える影響はない

実験③ ~ 発泡実験 ~

発泡条件 含浸圧力：15MPa 含浸温度：50°C 含浸時間：8hr

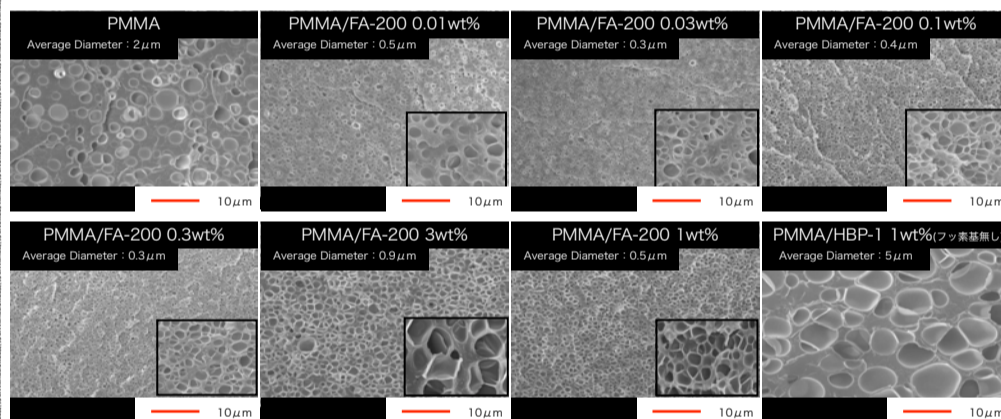


図5：各添加量でのPMMA発泡体のSEM画像

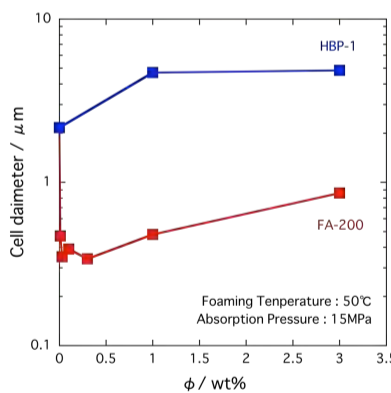


図6：FA-200添加量が気泡径に及ぼす影響

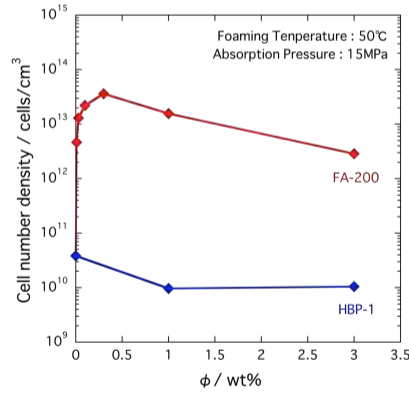


図7：FA-200添加量が気泡数密度に及ぼす影響

・フッ素の有無によって、気泡構造が変化

➡ FA-200は表面自由エネルギーが小さく発泡核剤として作用した

表面自由エネルギーσ PMMA：41 mJ/m² FA-200：19.9 mJ/m²

古典格生成理論によれば

$$\Delta G_{\text{hom}} = \frac{16\pi\sigma^3}{3\Delta P^2} \quad r^* = \frac{2\sigma}{\Delta P}$$

➡ 発泡に必要な自由エネルギーは低下
臨界核半径は縮小

$$J = \left(\frac{2\sigma}{\pi m}\right)^{\frac{1}{2}} \exp\left(-\frac{16\pi\sigma^3}{3k_b T \Delta P^2}\right) N$$

➡ 核生成速度は上昇

・少量添加によって気泡径、気泡数密度が大きく変化

➡ 発泡核剤として期待できる

まとめ

- ① 本実験条件ではFA-200の添加量が少量であったためレオロジー特性に変化はなく発泡に与える影響はない。
- ② 二酸化炭素含浸量は添加量によらず一定で発泡構造に与える影響は小さい。
- ③ 少量添加で気泡構造に大きく影響を及ぼし、発泡核剤として期待できる。