

フッ素化ハイパーブランチポリマーがポリプロピレン発泡体の気泡構造に及ぼす影響

Influence of an addition of fluorinated hyper-branched polymer on cell structure of polypropylene foams

(山形大学) ○鈴木雄山、(正) Satish K. Sukumaran、(正) 杉本昌隆
(日産化学工業) 松山元信、近間克己、小澤雅昭

Keywords: Physical foaming; Fluorinated hyper-branched polymer; polypropylene; CO₂

1. 緒言

ポリプロピレン(PP)は低コストで大量生産しやすく、汎用プラスチックの中でも結晶性高分子であり機械的特性や耐熱性、耐候性、耐薬品性などに優れている。このような特性を有するPPの微細発泡体を得ることができれば、より様々な用途に使用できると思われる。しかし、PPは結晶性高分子であり発泡可能温度範囲が非常に狭い上、ひずみ硬化性を持たないために破泡や気泡の合一化が生じ、発泡体を得るのが難しい。ここではフッ素化ハイパーブランチポリマー(F-HBP)をPPの発泡核剤として添加した。これは、末端にフッ素基を有する短鎖高分岐構造からなり、高分子材料への分散性と発泡剤であるCO₂との親和性の観点から発泡核剤としての機能が期待される。実際にPMMAやPSに少量添加した際に、気泡の微細化や均一化に大きな効果を与えることが確認されている¹⁾²⁾。

そこで本研究では、このフッ素化ハイパーブランチポリマーをひずみ硬化性のある長鎖分岐PP(LCB-PP)に添加し、気泡構造へ及ぼす影響について検討を行った。

2. 実験

2.1 サンプル

LCB-PP (サンアロマー社製、PF-814) に、それぞ

れ官能基の違う5種類のF-HBP (日産化学工業製、FA-200, a, b, c, d) を二軸混練機を用いて0.3wt%ずつ添加した。加えて、今回は比較のため一般的に核剤として用いられるタルク(MICRO ACE P-6 日本タルク株式会社製)をF-HBPと同量の0.3wt%で添加した。

2.2 実験方法

発泡実験は、超臨界CO₂を使用したバッチ式発泡法である。含浸条件は、温度145~150°C、圧力15MPa、含浸時間3hrで行った。含浸後、急減圧によって発泡させ、直ちに水中で冷却固化した。発泡した試料は凍結破断し、断面を走査型電子顕微鏡(SEM)で観察した。

3. 結果・考察

予備実験を踏まえ、今回の発泡実験では発泡温度を148°Cとした。図1に(a)LCB-PP, LCB-PP+(b)FA200, (c)FA-a, (d)FA-b, (e)FA-c, (f)FA-d, (g)タルクの温度148°Cで得られた発泡体のSEM画像を示す。また、図2に今回使用したサンプルにおける発泡倍率 E_R 、図3に気泡数密度 N_0 を発泡前試料の体積あたりに換算した気泡数密度 N_C を示す。気泡数密度 N_C の計算式を式(1)に示す。

$$N_C = N_0 \times E_R \quad (1)$$

図1~3の結果から、タルクでは、気泡径が減少して微細化する一方、発泡倍率はあまり変化が起きなかった。

しかし、F-HBP添加系では、FA-c, dはLCB-PP単体と平均気泡径がほぼ同じで均一であったにもかかわらず、発泡倍率が大きく上昇した。これはLCB-PP単体よりも多くの気泡核が生成されたことを意味し

Yuzan Suzuki, Satish K. Sukumaran and Masataka SUGIMOTO*

*Graduate School of Science & Engineer Yamagata University, Yonezawa, JAPAN 992-8510

Motonobu Matsuyama, Katsumi Chikama and Masaaki Ozawa

Nissan Chemical Industries, Ltd.

*TEL: 0238-26-3058, FAX: 0238-26-3411

*E-mail: sugimoto@yz.yamagata-u.ac.jp

ている。

通常の CO₂ は極性を持たないが、超臨界 CO₂ は弱い極性を持つ。FA-c, d は分子鎖内に極性のある官能基が導入されており、このことが気泡数密度の急激な上昇につながったのではないかとと思われる。

また、PMMA 発泡体では有効であった FA-200 は平均気泡径・発泡倍率・気泡数密度で大きな違いを生じさせなかった。加えて、FA-a, b は、発泡倍率の上昇は起きたものの、平均気泡径の増加が起きてしまった。そのため、発泡倍率は高くても気泡数密度は低い値という計算結果となった。これは FA-200 は PMMA や PS には相溶であったが、FA-200 及び FA-200 に構造の近い FA-a, b は PP に非相溶だったのではないかとと思われる。そのため PP に添加しても F-HBP が凝集してしまい、良好な結果が得られなかったと考えられる。

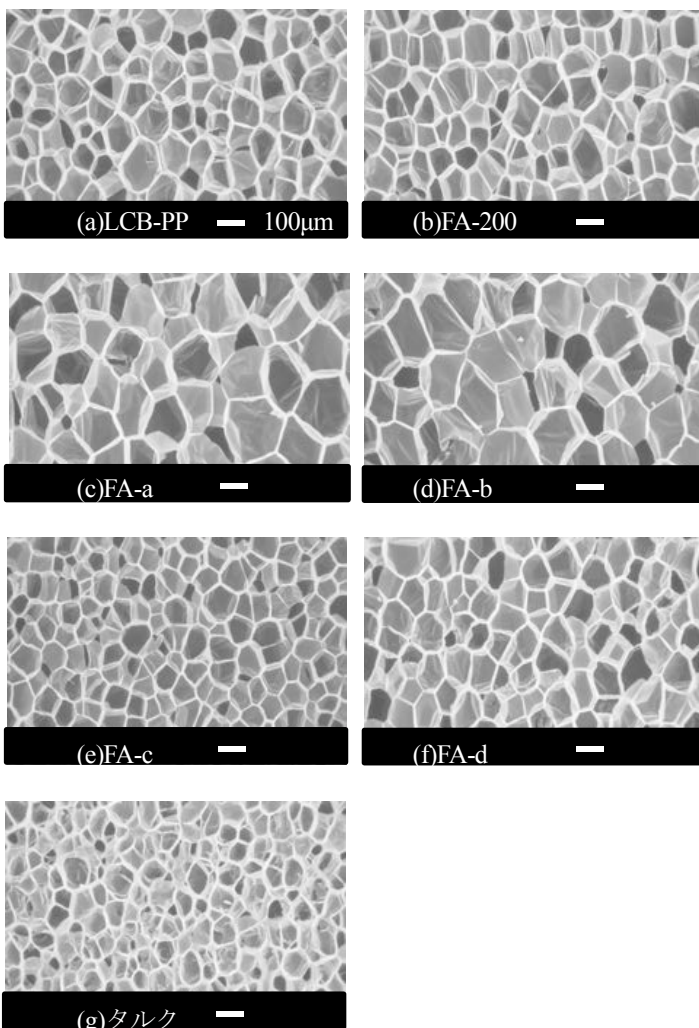


図 1 LCB-PP 及び添加剤ブレンドサンプル発泡体の SEM 画像 (P=15MPa, T=148°C)

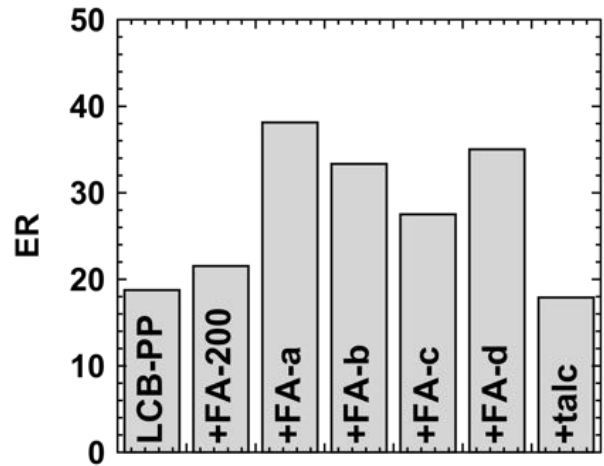


図 2 LCB-PP 及び添加剤ブレンドサンプル発泡体の発泡倍率 (P=15MPa, T=148°C)

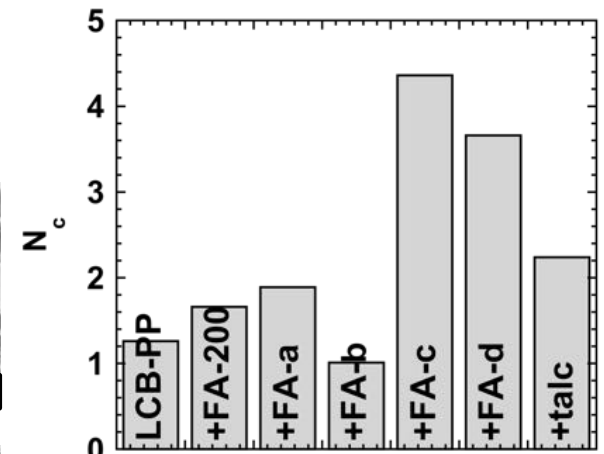


図 3 LCB-PP 及び添加剤ブレンドサンプル発泡体の気泡数密度 N_c (P=15MPa, T=148°C)

4. 結言

PP 発泡成形における F-HBP の添加によって、タルクとは違い発泡倍率の上昇を見ることができたが、気泡径に変化はほとんど現れなかった。また、LCB-PP に FA-c, d を添加することで、LCB-PP 単体の約 4 倍まで気泡数密度が上昇することが確認できた。今後、F-HBP の添加量や官能基による分散性の違いについて検討していく必要がある。

5. 参考文献

- 1) 浅川智洋, 杉本昌隆, Satish K. Sukumaran, 小山清人, 小澤雅昭, 松山元信: 成形加工シンポジウム12, A-202, P19-20, (2012)
- 2) 大森直人, Satish K. Sukumaran, 杉本昌隆, 小澤雅昭, 近間克己, 松山元信: 成形加工シンポジウム14, C-220, P171-172, (2014)