

CO₂ + N₂ 混合ガスを用いたポリマー発泡体の細孔構造制御に関する検討

日大生産工 (院) ○田久保 莉乃 産総研 小野 巧
日大生産工 保科 貴亮 産総研 陶 究

1. 緒言

発泡ポリマーは断熱性、衝撃緩衝性、重量比強度等の特性に優れた材料である。特に気泡径が均一で小さく、空隙率が高い微細発泡ポリマーは、上述の特性を向上させることができるため、その製造プロセスが盛んに検討されている^{1,2)}。一般的に微細発泡ポリマーは、ポリマーに発泡ガスを溶解し、急速に減圧することで作製される。発泡ガスにはポリマーに対する溶解度が高い CO₂ が用いられることが多い。一方で CO₂ に N₂ 等の第 2 成分を添加した混合ガスの利用も検討されている。この場合、CO₂ のみを用いた場合と比較して細孔構造の微細化等の相乗効果が報告^{3,4)} されているが、検討条件は特定のポリマー種や発泡条件に限られており、そのメカニズムや最適な組成は明らかではない。そこで、本研究では一般的なポリマーでありながら、CO₂ + N₂ 混合ガスを利用した報告例が無いポリメタクリル酸メチル (PMMA) に着目し、混合ガスの組成が微細発泡ポリマーの細孔構造に与える影響を調べることで、発泡メカニズムを解明することを目的とする。

2. 実験方法

発泡ガスは CO₂ (昭和電気ガスプロダクツ社製、純度 >99.990 vol%) および N₂ (大陽日酸社製、純度 >99.9995 %) を用いた。ポリマー試料は、ホットプレス法にて加工した直径 8 mm、厚さ 1 mm のディスク状のポリメタクリル酸メチル (PMMA) (Sigma-Aldrich社製、重量平均分子量 $M_w = 3.5 \times 10^5$ g/mol) を用いた。発泡実験に用いた装置を Fig. 1 に示す。

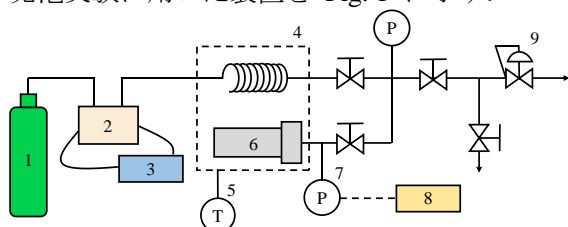


Fig. 1. バッチ式発泡装置(1: ボンベ, 2: 送液ポンプ, 3: 冷却器, 4: オープン, 5: 温度計, 6: 圧力容器, 7: 圧力計, 8: データロガー, 9: 背圧弁)

内容積 20 ml の圧力容器にポリマー試料を仕込み、真空引きした後に N₂, CO₂ の順で所定

量のガスを充填した。PMMA に対する N₂ の溶解度は CO₂ よりも 1 桁小さいことが報告されており⁵⁾、CO₂ + N₂ 混合ガスの組成の影響をより詳細に評価するため高压 (40 MPa) の飽和条件を用いた。飽和温度は 393 K とし、24 時間飽和させた後に圧力容器に接続したボールバルブを開放することで急速に減圧し、試料を発泡させた。得られた試料は比重測定および走査電子顕微鏡 (SEM) 観察に基づく気泡径の解析を行った。

3. 結果と考察

Figures 2, 3 に発泡ポリマーの外観および空隙率の N₂ 濃度依存性を示す。Figure 2 より N₂ 濃度が 36.4 wt% 以下では原料のディスク状からの変形が見られ、58.8 wt% 以上では大きな変形は見られなかった。Figure 3 より空隙率は N₂ 濃度 13.5 wt% のとき極大が見られたが、全体的な傾向としては、N₂ 濃度の増加に伴い減少した。低 N₂ 濃度条件における、発泡ポリマーの変形および高い空隙率は、PMMA に対する CO₂ の溶解度が N₂ よりも高く、可塑化効果も大きいことに起因すると考えられる⁵⁾。

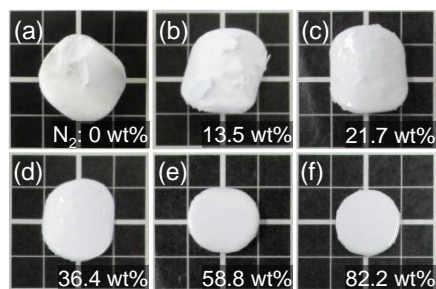


Fig. 2. 発泡ポリマーの外観

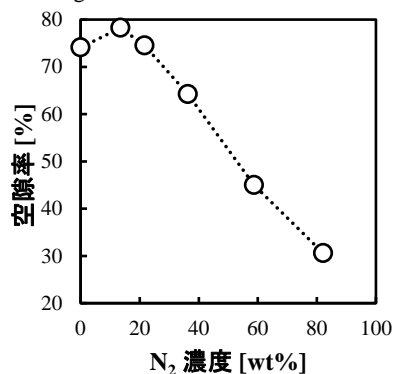


Fig. 3. 発泡ポリマーの空隙率の N₂ 濃度依存性

Figure 4 に N_2 濃度 13.5 wt% および 82.2 wt% における発泡ポリマー全体の断面を観察した低倍率 (x30) のSEM像と、気泡径 10 μm 以下の気泡に着目した高倍率 (x10,000) のSEM像を示す。 N_2 濃度 13.5 wt% の低倍率のSEM像 (a1) では数10~100 μm オーダーの粗大な気泡が観察された。本研究では粗大な気泡を避けた領域における高倍率のSEM像を利用して 10 μm 以下の気泡に着目した解析と、低倍率のSEM像を利用して 10 μm 以上の気泡に着目した解析を行った。

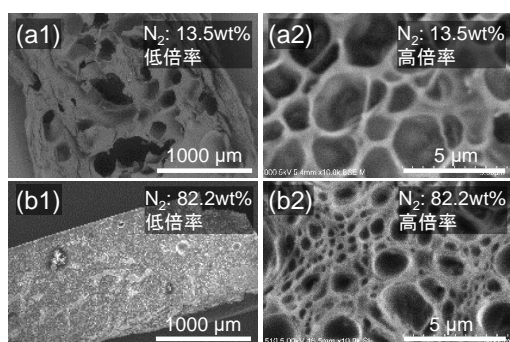


Fig. 4. 発泡ポリマーのSEM像

Figure 5 に高倍率のSEM像から求めた平均気泡径の N_2 濃度依存性を示す。なお、気泡径に広い分布があるため、気泡の断面積基準の分布から平均気泡径を求めた。 N_2 濃度が 21.7~36.4 wt% で平均気泡径に極大が見られた。ポリマーに Polycaprolactone や Polystyrene を用いた既往の研究^{3,4)} では、 $CO_2 + N_2$ 混合ガスの利用による細孔構造の微細化が報告されている。しかし、本研究では混合ガスを利用することで気泡径の増加が見られた。ポリマー種による可塑性の違いに加え、本研究では既往の研究における飽和圧力 (10~17 MPa) よりも高い飽和圧力 (40 MPa) を利用しているため、減圧時に気泡の過剰な成長ともなう合一がより多く生じたことが原因と考える。

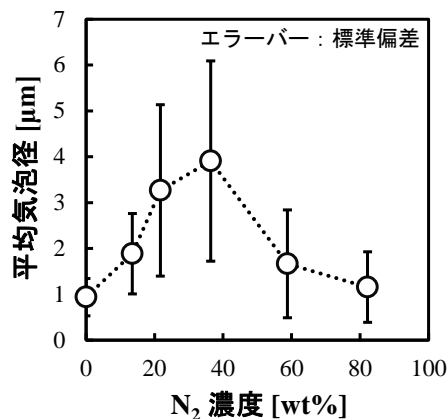


Fig. 5. 高倍率のSEM像より求めた発泡ポリマーの気泡断面積基準の平均気泡径

Figure 6 に低倍率のSEM像を用いて、気泡の断面積基準の分布から求めた平均気泡径の N_2 濃度依存性を示す。高倍率のSEM像から求めた平均気泡径 (Fig. 5) と同様に、 N_2 濃度が 21.7~36.4 wt% の発泡ポリマーで極大が見られた。上述のように、空隙率 (Fig. 2) も低 N_2 濃度で極大が見られることから、高倍率のSEM像より推察される気泡の合一は、数100 μm オーダーの粗大な気泡の形成に寄与し、加えて空隙率の増加にまで寄与している可能性が考えられる。また、58.8 wt% 以上になると、数100 μm オーダーの気泡は消失し、発泡ポリマーはほぼ 50 μm 以下の気泡により形成されていることが確認できる。これは N_2 の溶解度が CO_2 の溶解度よりも低いこと、また分子サイズの小さい N_2 がポリマーから速やかに抜けることで、気泡の合一を伴う過剰な成長が起こりにくいことに起因すると考える。

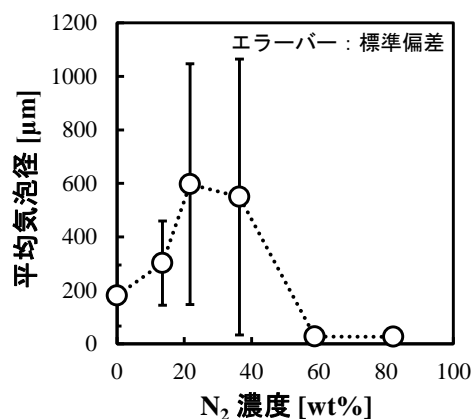


Fig. 6. 低倍率のSEM像より求めた発泡ポリマーの気泡断面積基準の平均気泡径

参考文献

- 1) S. Costeux, *J. Appl. Polym. Sci.*, **131**, 41293 (2014).
- 2) C. Okolieocha *et al.*, *Eur. Polym. J.*, **73**, 500-519 (2015).
- 3) A. Wong *et al.*, *J. Supercrit. Fluids*, **90**, 35-43 (2014).
- 4) E. Di Maio *et al.*, *Polym. Eng. Sci.*, **45**, 432-441 (2005).
- 5) I. Ushiki *et al.*, *J. Supercrit. Fluids*, **152**, 104565 (2019).