

## ポリマー中の気泡核生成と成長ープラスチック発泡成形

京都大学工学研究科化学工学専攻 大嶋正裕

### 1. はじめに

発泡成形とは、ポリマー中に多数の気泡を作り、多孔質化したプラスチック製品を得るための製造手法である。ポリマー中に気泡を発生させる手法にも種々あるが、ここでは、 $N_2$  や  $CO_2$  を加圧してポリマーに溶解させ、その後、温度や圧力を変化させることにより気泡をポリマー中に作る物理発泡法と呼ばれる手法について述べる。この物理発泡成形の原理は、ビールやシャンパンの栓を抜くと泡が現れる原理と同じである。しかし、この系は、ポリマーと  $CO_2$  の2成分系であるため、多成分系の問題となり、拡散という現象が気泡生成と成長に絡んでくる。多成分系の気泡核生成現象だけでも、まだまだ不明なところ残っている上に、さらに、ポリマーの粘弾性、緩和現象が関連するため、よりミクロな立場からの検討・解析が待ち望まれる現象である。ここでは、それらの一助としていただくべく、我々の研究室で行なってきたポリマー/ $CO_2$ 系の物性と発泡成形の研究の一端を紹介する。また、応力印加によるナノスケールの局所的発泡というプラスチックの発泡成形ならでの現象について述べる。

### 2. 気泡生成・成長過程

図1は、石英窓がついた高圧オートクレーブを使って、ポリマー中の気泡生成・成長過程をマイクロSCOPEと高速カメラで可視化した映像である。

現在、ポリマー中の気泡生成・成長は、古典的核生成論に基づき次式で表現される。

$$J = f_0 \exp \left\{ \frac{-16\gamma^3}{3k_B T (\bar{c}/H - P_C)^2} \right\} \bar{c} \quad (1) \quad 4\eta \frac{\dot{R}}{R} = P_D - P_C - \frac{2\gamma}{R} \quad (2)$$

$$\frac{d}{dt} \left( \frac{4\pi}{3} \frac{P_D R^3}{R_g T} \right) = 4\pi R^2 D \frac{\partial c}{\partial r} \Big|_{r=R} \quad (3) \quad \frac{\partial c}{\partial t} + \frac{\dot{R} R^2}{r^2} \frac{\partial c}{\partial r} = \frac{D}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial c}{\partial r} \right) \quad (4)$$

$$\bar{c}(t) = \frac{c_0 V_{pol} - \int_0^t \left( \frac{4\pi R(t-\tau)^3 P_D(t-\tau)}{3 R_g T} \right) J(\tau) V_{pol} d\tau}{V_{pol}} \quad (5)$$

(1)式で、単位時間・単位樹脂体積あたりに発生する気泡数  $J$  が、発泡剤ガスの溶解濃度  $\bar{c}$  と、その濃度における飽和蒸気圧  $\bar{c}/H$  (ここで  $H$  はヘンリー定数) と周辺樹脂圧  $P_C$

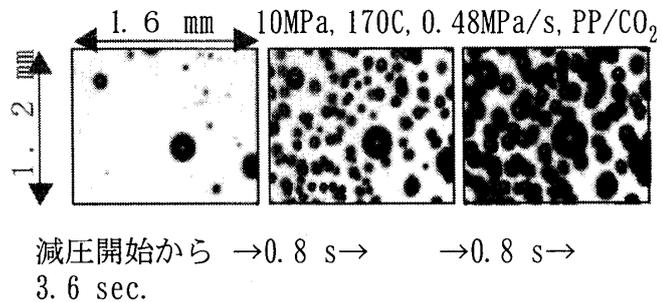


図1 PP 中での  $CO_2$  の気泡の生成・成長映像 (黒い点が気泡)

との差( $\bar{c}/H - P_c$ )および界面張力 $\gamma$ の関数として決まると考えている。気泡の内外での圧力差( $P_b - P_c$ )と表面張力 $\gamma$ が釣り合いをとりながら、気泡周辺ポリマーから気泡内へガスが拡散により流れ込むことにより気泡が成長していく過程を(2)~(4)式で捉えている。

(2)式は、気泡半径 $R$ の時間微分 $\dot{R}$ が、気泡の内圧 $P_b$ と気泡まわりの圧力 $P_c$ と界面張力の釣り合いで決まること、(3)式は、ポリマーに溶解していたガスが拡散(拡散係数 $D$ )により、その気泡へ流入し気泡内にガスが蓄積するという物質収支を表現している。(4)式は、ガス成分のポリマー中での拡散方程式である。(2)~(4)式は気泡1個の成長を記述する式である。実際には、ポリマーに溶けた $\text{CO}_2$ を奪い合いながら複数の気泡が成長する。どれだけの $\text{CO}_2$ が気泡全体として生成・成長に消費され、ポリマー中にどれだけの $\text{CO}_2$ が残っているのかを記述するのが(5)式である。 $c_0$ は初期溶解濃度、 $V_{pol}$ はポリマー体積である。

講演にて紹介するが、(1)~(5)式を用いることにより、発泡成形で見られるポリマー種、発泡剤ガス種や操作条件とセル構造の間のさまざまな因果関係や実験結果を定性的に説明することができる。しかし、可視化観察で観測できる最小の気泡が $10\mu\text{m}$ 、光散乱を使っても $300\text{nm}$ 程度であり、気泡が生成する瞬間を捉えきれていないため、本当に、(1)式の核生成式が正しいかどうかには大きな疑問が残っている。

### 3. 応力印加によるナノサイズの気泡生成

図2には、オートクレーブを使って、PMMA板を室温で6時間6MPaの $\text{CO}_2$ で加圧し、 $\text{CO}_2$ を溶解させた後、オートクレーブから発泡させない状態で取出し、「COE」という文字の刻まれた刻印を、そのPMMA板に機械的に押し付けたのち、刻印を放すという操作で描かれた泡で作られた文字である。図3は、白くなったところの断面のSEM写真である。 $0.1\sim 1\mu\text{m}$ の泡ができていることがわかる。

ガラス転移温度が室温以下に $\text{CO}_2$ の含浸により低下していることを活かし応力を印加・解放する操作による泡の生成である。残念ながら、このメカニズムはまだ明確になっていない。

### 4. おわりに

ポリマー中での気泡生成・成長は、多成分系の核生成問題の一つとして、まだまだ不明な点が残る。今後、この現象が、ソフトマター物理の研究対象となり種々の検討・解析等が進められることを期待してやまない。

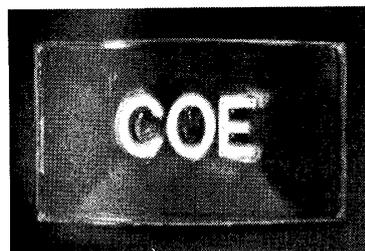


図2 局所発泡により描かれた泡の文字

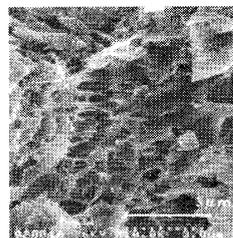


図3 泡の文字の断面写真  
ナノサイズの泡