

プラスチック発泡成形の体系化を目指して 25 年 — 限界と発展

大 嶋 正 裕*

1. はじめに

私が樹脂の発泡成形の研究に携わり始めたのは、モントリオール議定書が採択されたあと 2 年が経った 1989 年（昭和最後の年）であった。そのとき、発泡樹脂被覆電線のキャパシティー・電線直径（通称 CD）制御のプロジェクトに従事していた。当時のプロセスでは、樹脂（フッ素樹脂）を発泡させるためにフロンガスを発泡剤（Blowing Agent : BA）として使っていた。しかしながら、前述の議定書によりオゾン層を破壊するフロンガスの撤廃が世界的に進められることになったため、フロンから別な気体が発泡剤を変えた成形法の開発がプロジェクト課題の一つであった。

そして、5 年後の 1994 年に、マイクロ・セルラーフォームの提案者であるナム・スー教授のマサチューセッツ工科大学（MIT）の研究室で、プラスチックをお釜に入れて二酸化炭素で発泡する実験装置を見学できる機会を得た。そのときには、微細な発泡体を作製しているという説明は受けたが、それがどのような効果をもたらすものであり、なぜ二酸化炭素を使用すると気泡が微細化するのかは理解していなかった。

私が本格的に発泡成形加工に取り組み始めたのは、MIT 滞任後から宮崎大学で教鞭をとり、その後京都大学の材料プロセス工学研究室に招かれた 1996 年からである。以来、マイクロセルラー・ナノセルラーなどと呼ばれる微細発泡成形法や発泡押出・射出技術の体系化や発泡成形装置の開発を目指し、研究を進めてきた。

来年 3 月に定年退職を控えて、今年、プラスチック成形加工学会での特別講演の機会を与えられたことを契機に、自戒と後生への期待を込めて、これまで正確には 27 年間にわたって行ってきた発泡成形の研究のいくつかの側面をまとめることにした。

2. 超臨界発泡ってなに？—その利点・効用はなにか

樹脂の発泡成形法は、主に化学発泡法と物理発泡法の 2 つに分けられる。化学発泡法には、例えば、ウレタンの水発泡やアゾジカルボンアミド（ADCA）化合物の熱分解反応により樹脂中で気体を生成して樹脂を発泡する方法がある。一方、物理発泡法では、反応は関与せず、気体の相変化による発泡が行われる。

物理発泡法による樹脂の発泡成形は図 1 に示すように、以下の 4 つの過程で成り立っている。

- 1) 加圧により気体を樹脂に拡散・溶解する。
- 2) 減圧あるいは加熱して、樹脂中に分散・溶解している気体を過飽和状態にして相分離を誘起し気泡を生成する。
- 3) 樹脂中の気泡を成長させる。
- 4) 冷却・架橋反応により多孔構造を固定化する。

物理発泡法の原理は、ビールやソーダ瓶の栓を抜くと瓶内の圧力が下がり、液中に泡が生成するのと同じ原理である。

図 2 は、200℃でポリプロピレン（PP）をそれぞれ窒素と二酸化炭素（CO₂）に曝したとき、各圧力で、1 g あたりの PP に最大溶解する CO₂ と N₂ の質量（g）を示している。ガス種によって溶ける量が異なるが、圧力の増加に対して溶ける量が比例して増加していることがわかる。例えば 6 MPa の CO₂ に PP を曝すとおよそ 0.04 g の CO₂ が 1 g あたりの PP に溶け、0 MPa まで減圧すると溶ける量はほぼ 0 g になる。この溶解度の差は過飽和度と呼ばれ、気泡を生成する駆動力となる。この過飽和度が大きければ大きいほど生成する気泡の数は多くなる。ただし、発生した後どこまで成長するかは、溶けていたガスの量に依存するので、溶けた量が多い方が膨らむ発泡体の体積は大きくなる。

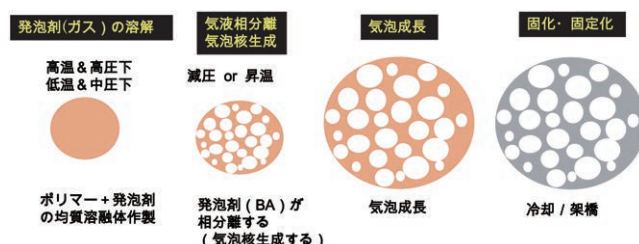


図 1 樹脂発泡体の成形プロセス（物理発泡法）

25 Years for Systematization of Polymer Foam Techniques
—Limitations and Developments

* Ohshima, Masahiro

京都大学大学院 工学研究科 化学工学専攻
京都市西京区京都大学桂 A 4 棟 (〒615-8510)
ohshima.masahiro.2w@kyoto-u.ac.jp

2023. 8. 9 受理

<https://doi.org/10.4325/seikeikakou.35.346>

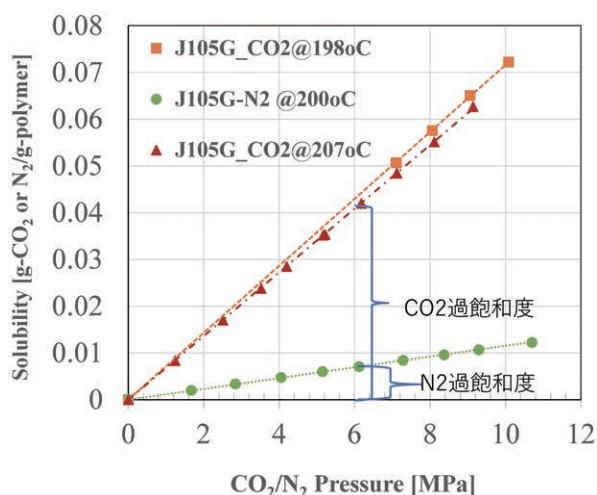


図2 PP への CO₂ と N₂ の溶解度 (200 °C 近傍)

MIT で創出されたマイクロ・セルラーフォームのコンセプトは、トレクセル社による発泡押出成形機や発泡射出成形機の開発により具現化され、MuCell®と呼ばれる工業生産技術として世界に広がっていった^{[1], [1), [2]}。

この技術では、発泡押出機や射出機を使用して CO₂ や N₂ を樹脂に溶解させる際、樹脂圧よりも高い圧力を注入圧とする必要があった。このため、それらのガスの注入圧力はガスの臨界圧 (CO₂=7.38 MPa, N₂=3.89 MPa) よりも高く、熔融樹脂に注入するために樹脂と接触するガスの温度も臨界温度 (CO₂=31.1 °C, N₂=-147 °C) よりも高くせざるを得ないものであった。超臨界状態でガスを注入するため、この発泡技術は日本では「超臨界発泡法」と呼ばれ、次のようなさまざまな期待とともに新しい技術として 2000 年前半には注目されていた。

- ・超臨界 CO₂・N₂ だから樹脂に早く溶け込む
- ・超臨界 CO₂・N₂ だから樹脂に多く溶解する
- ・超臨界 CO₂・N₂ だから樹脂をより可塑化できる
- ・超臨界 CO₂・N₂ を発泡剤とするから発泡体の孔径を微細化できる

など。

CO₂・N₂ の密度と圧力の関係を図 3 に示す。熱可塑性樹脂の成形温度領域 (150 °C 以上) では、超臨界状態にあ

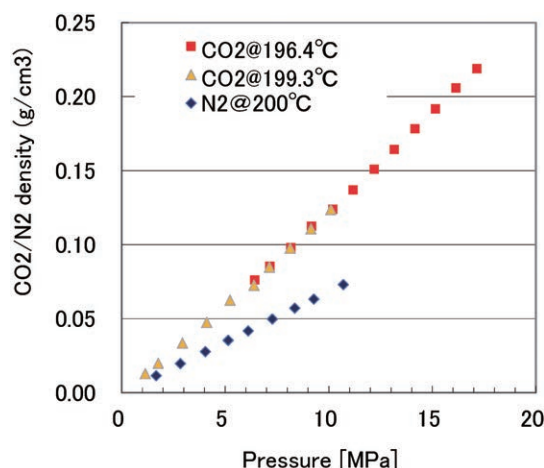


図3 CO₂・N₂ の密度と圧力 (200 °C 近傍)

る CO₂・N₂ の密度は圧力に対してほぼ直線的に変化し、臨界圧の前後で比例関係の傾きが変わることはない。同様に、図 2 の CO₂・N₂ の溶解度-圧力のデータを見ても熱可塑性樹脂の成形温度領域では、溶解度と圧力の比例関係の傾きが、臨界圧の前後で変化していないことがわかる。

超臨界 CO₂・N₂ であるからといって、樹脂により多く溶解するわけではなく、単に圧力に比例して溶解度は変化しているだけである。CO₂・N₂ に限らず樹脂に溶ける量が少ないガスはその溶ける量は圧力に比例するいわゆるヘンリー則が成り立つ。

樹脂に溶解する CO₂・N₂ の濃度が、表面張力の低下度合いや、可塑化度 (粘度の低下度) を決定するため、臨界圧の前後で、これらの物性に大きな変化が生まれることはない。すなわち、臨界圧以下でも CO₂・N₂ は樹脂に溶解するため、超臨界状態でなくても樹脂を発泡できる。実際、2015 年ごろに低圧で CO₂・N₂ を注入できる低圧発泡射出成形技術 (RIC-FOAM, SOFIT®) が開発され、超臨界状態の CO₂・N₂ でなくても、マイクロセルラー発泡体が製造できることが実証されている^{3)~5)}。

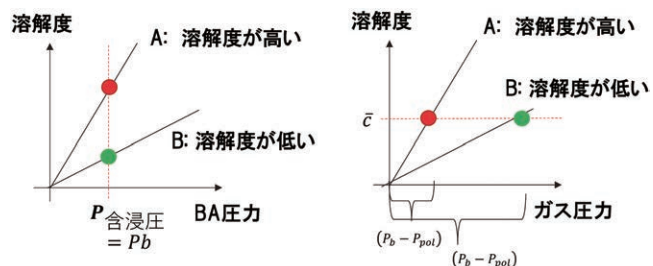
気泡径の微細化は、超臨界状態の流体を使った効果ではなく、樹脂への溶解度の高いブタンや代替フロンなどのガスから溶解度の低い CO₂・N₂ にしたことによりできたことだと言える。これは、次のように説明することができる。

図 4 は、ある樹脂における発泡剤の溶解度と圧力の比例関係を示した概念図である。樹脂を高压容器 (お釜) に入れて一定の圧力をかけて溶解させた場合 (バッチ式発泡法の場合や RIC-FOAM 装置を使用して発泡させる場合は、発泡剤 (BA) を一定の圧力下で樹脂に溶解させるので、図 4(a) に示すように、溶解度の高い BA が、樹脂中に多く溶け込み、BA の樹脂中の濃度は高くなる。

一方、MuCell®装置を使用して発泡させる場合は、樹脂中の BA 濃度が一定になるようにポンプや注入バルブを操作して発泡するため、図 4(b) に示すように、平衡圧 (その濃度で溶けたまま保てる最低限の圧) は、溶解度の低い BA の方が溶解度の高い BA よりも、大きくなる。

物理発泡成形における気泡核生成現象は古典的核生成理論で説明されてきた。この理論に基づいて、次式のような気泡核生成速度式 (単位時間・単位樹脂体積当たりの気泡数の発生数) が導かれている^{6), 7)}。

$$J = f_0 \exp \left[-\frac{16\pi\gamma^3}{3k_B T (P_b - P_{pol})} \right] \bar{c} N_A \quad (1)$$



(a) BA の含浸圧が一定のとき (b) BA の樹脂中濃度が一定のとき

図4 ある樹脂における発泡剤の溶解度と圧力の比例関係

ここで、 $\bar{c}$ は樹脂中の発泡剤濃度、 P_b 、 P_{pol} は、気泡内圧と樹脂圧を、 γ は界面張力を意味する。その他のパラメータは文献を参考にさせていただきたい⁷⁾。

この理論を使って、 $\text{CO}_2 \cdot \text{N}_2$ による微細化の効果について考えてみたい。改めて、図 4(a), (b) を眺めてみると、バッチ発泡や RIC-FOAM では平衡圧が同じになり、樹脂圧をその平衡圧から大気圧にまで減圧して発泡させた場合、図 4(a) に示すように $P_b - P_{pol}$ は、ガスの溶解度の高い低いに拘わらず同じになる。ただし、溶解度の高い BA の方が $\bar{c}$ は高くなり、その結果、気泡核生成速度 J は溶解度の高い BA の方が大きくなる。

一方、MuCell 装置のように一定 BA 濃度の状態から発泡させる場合には、 $\bar{c}$ は同じになるが、溶解度の低い BA の方が平衡圧は大きくなるため $P_b - P_{pol}$ の値も大きくなる。そのため気泡核生成速度 J は溶解度の低い BA の方が大きくなる。一定溶解濃度で気泡発生数が多くなると、気泡一つあたりで消費できる BA の質量は少なくなるために気泡は微細化する。これが従来のフロンやブタンから溶解度の低い $\text{CO}_2 \cdot \text{N}_2$ を使うことによって、気泡が微細化できる理由である。ただし、溶解度が低くなるため、高い倍率の発泡体を作ることは難しくなる。

3. マイクロ・ナノセルラーフォーム

発泡体の気泡径を微細化することによって成形品の寸法の安定性を向上できることは、MuCell 技術の導入初期から工業的にも実証された。一方で、気泡を数 μm まで微細化することによって、発泡しない成形品よりも発泡体の方が、機械的強度が強くなる場合があるという主張に関しては、今も実証はできていない。気泡が成形品中に存在することによる機械的強度の劣化を軽減できること、あるいは樹脂重量当たりの強度がどれくらい向上するのかを示すデータしか得られていない。私たちの研究でも、 CO_2 をポリプロピレンの発泡剤として使用した際に、 CO_2 の持つ結晶化促進効果により、PP の結晶化が CO_2 の存在により促進され、結晶化度の増加による強度強化が、気泡の存在による強度劣化を上回るときに、未発泡体の強度より発泡体の強度が高くなるという実験例⁸⁾ 程度しか示せなかった。

気泡径が $100\mu\text{m}$ 以下で気泡数が 10^8 個/ cm^3 という定義¹⁾ から始まった微細発泡体の技術開発は、さらなる微細化を目的に進展した。気泡径をより小さくする手法が創案され、ここ 20 年間で、気泡径を nm スケールまで微細化したナノセルラー発泡体 (nanocellular Foam) の開発にまで進んでいる⁹⁾。物理発泡により気泡を微細化する手法として、先に述べた発泡剤の選定に加えて、次のように樹脂、操作法など、種々の観点から検討が進められてきている。

- 1) 高ガラス転移温度の樹脂の発泡
- 2) ナノコンポジット化することによる発泡
- 3) ブレンドポリマーあるいは共重合ポリマーの相分離構造をテンプレートとする方法
- 4) 結晶を気泡核剤とする方法
- 5) 超高压操作による高い過飽和度場を作る方法

ナノセルラー発泡体の一つの目的は高断熱性の実現である。熱が伝わる機構は、対流・伝導・輻射の 3 つがある。

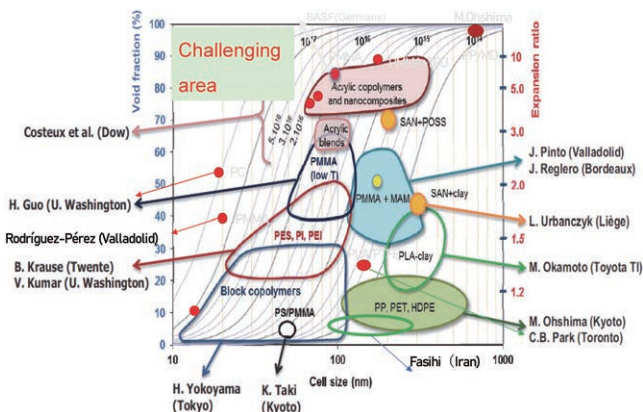


図 5 ナノセルラーの開発地図⁹⁾

室温では、空気分子の平均自由行程 (分子どうしがぶつかり合う平均的な距離) はおよそ 70nm である。ナノスケールの気泡径を持った発泡体を創製し、空気を 70nm 以下の発泡体の孔径の中に閉じ込めることができれば、対流は起こらず、かつ分子どうしがぶつかり合って熱を伝える熱伝導も防げるため、真空技術を使わずに高い断熱性 (低い熱伝導率) の発泡体ができると考え、高断熱な樹脂発泡体の創製を目指している状況である。

図 5 は、2014 年にコスタス博士がまとめた世界ナノセルラー発泡体の作成地図⁹⁾ に、2015 年以降に私が読んだ範囲内でのナノセルラーの報告事例を赤点で追加したものである。2014 年までは、気泡径を下げれば空隙率が低下し、ナノメータオーダーの気泡は作れるものの、空隙率 (発泡倍率) が上がらず目標とする高断熱性が達成できていないものばかりであった。その後、上述の 1) ~ 5) の観点からさらに研究開発が進められ、 100nm 以下の気泡径を保ちながら発泡倍率を少しずつ上げることができている。しかし、真空断熱材やエアロゲルほどの高断熱性を実現するために必要な 90% 以上の空隙率の領域にはまだまだ至っていないのが状況である。

4. 好ましいフィラー

微細な気泡を形成するために前述したようにさまざまな手法を我々も試してきた。その中で、タルク、ナノクレイ、カーボンナノチューブなど種々のフィラーを樹脂と混ぜて、発泡核剤 (気泡の発生起点) として使用することも試してみた。これらのフィラーは、樹脂に対して相溶性がない場合には、異物として作用し不均質気泡核生成現象を促進し、気泡の発生数を増加させる。多くの実験の結果のなかでも特に、以下の 3 つのフィラーが発泡にとって好ましい効果を示すことがわかった。それは、A) ゲルオール MD¹⁰⁾、B) メタブレン (PTFE)¹¹⁾、および化学変性セルロースナノファイバー (CNF)^{12), 13)} である。図 6 はフィラーの添加の有無による粘度データ (周波数応答) の変化の概念図である。これらのフィラーはどれも、混練された樹脂中でネットワークを形成し、低いせん断速度で粘度が増加する効果をもっている。この効果により、次のような理由で気泡の粗大化を防ぐことができる。

気泡径を R とすると、気泡が樹脂中で成長する際の周

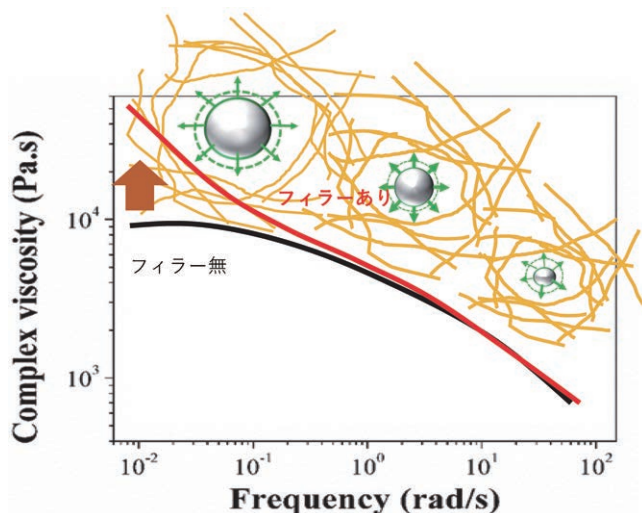


図6 フィラーによる低周波域での増粘効果

りの樹脂が受けるせん断速度は $\frac{1}{R} \frac{dR}{dt}$ となる。気泡が小さいときはこの値は大きく、気泡が成長して R が大きくなるに伴い、その値は小さくなる。すなわち、樹脂発泡時には、図6の粘度データで、樹脂が受けるせん断速度が気泡成長とともに右から左に移動し、それに伴い粘度が増加するという、ネットワークの存在による増粘効果が生まれる。これにより、気泡の成長が抑制され、気泡の粗大化が防がれる。

ゲルオール MD と CNF はこのような増粘効果に加えて、結晶性ポリマーの結晶化を促進するとともに結晶を微細化する効果もある。結晶自体が機能の生成を助ける発泡核剤として機能するという相乗効果が生まれる。さらに、ゲルオールは高温 230℃ 以上で樹脂と相溶するため、ナノスケールの無機フィラーの凝集問題も発生しない。以上のように、高分散性が保証され、冷却過程の中で相分離してネットワーク構造を形成し、増粘と結晶化促進効果をもつフィラーが発泡としては最も好ましい選択肢と思われる。

5. 古典的核生成理論の深化

気泡生成現象は、古典的核生成理論を使って説明されてきている。この理論は、気泡が生成される際の自由エネルギーの変化 ΔG を考えることから始まる。具体的には、半径 R の気泡が樹脂中で生まれたときの自由エネルギー変化を表す式(2)が基本となる。

$$\Delta G = -\frac{4}{3}\pi R^3 (P_b - P_{pol}) + 4\pi R^2 \gamma \quad (2)$$

右辺第1項は、体積変化により生まれる自由エネルギー変化、第2項は、気泡・樹脂の界面が形成されることによる自由エネルギー変化を表している。気泡核生成のエネルギー障壁は、式(2)を微分して求められる式(3)で表される。この式(3)から式(1)の気泡核生成速度式が導かれてる。

$$\Delta G_{hom} = \frac{16\pi\gamma^3}{3(P_b - P_{pol})^2} \quad (3)$$

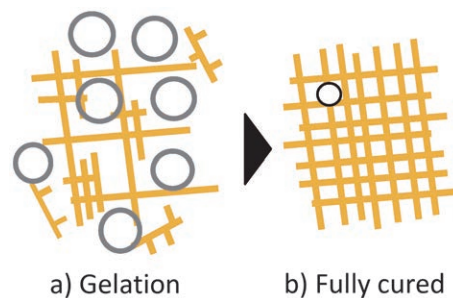


図7 架橋構造と気泡生成の概念図

ここで注意したいのは、これらの式(2)と(3)には界面張力 γ 以外に高分子の特性を表す物性値が考慮されていないことである。我々は、古典的核生成理論を深化させ、より高分子の特性を反映させた理論を構築しようと試みてきた。

伊藤らは、スチレン/ジビニルベンゼン (DVB) の比率を調整して架橋度を変えた試料を使って気泡生成に関する実験を行った。彼は、CO₂ で含浸圧と発泡温度を変えながらバッチ発泡実験を行い、図7のようにナノオーダーの気泡の臨界径よりも微細な編み目のネットワーク構造が架橋により形成されると (図7b)), その樹脂中では発泡できなくなることを明らかにした¹⁴⁾。

一方で、我々は弾性体の中での気泡生成に関して、自由エネルギー変化に弾性エネルギーを考慮した。気泡が初期ボイド半径 ξ から半径 R の気泡になるまでに、樹脂に蓄積される弾性エネルギーを $\Delta G_{strain} = 8\pi E_{elastic} R^2 \xi$ と計算し、気泡生成の自由エネルギー変化に加算して、式(4)で表した。これにより、高弾性の樹脂は気泡生成が難しくなることを表現した¹⁵⁾。

$$\Delta G = -\frac{4}{3}\pi R^3 (P_b - P_{pol}) + 4\pi R^2 \gamma + 8\pi E_{elastic} R^2 \xi \quad (4)$$

$$\Delta G = \frac{16\pi(\gamma + 2E_{elastic})^3}{3(P_b - P_{pol})^2} \quad (5)$$

伊藤は、上述の架橋度と発泡性の研究において、ネットワークの架橋点間の距離が貯蔵弾性率のプラトー値と相関が高いことから、プラトーの弾性率を $E_{elastic}$ とし、樹脂の自由体積空間を球形として求めた空間半径を ξ とし、気泡の生成数のシミュレーションを行い、実験結果を理論的な面で説明している¹⁶⁾。

さらに、我々は、一軸延伸によるクレーズ発生の弾性理論を応用し、式(6)のように、自由エネルギー変化の式に、歪み速度 $\dot{\epsilon}_1$ と歪 ϵ_1 の関数となる項を導入した。これにより、CO₂ を含浸した熱可塑エラストマーを一軸延伸すると気泡が発生する現象 (延伸誘起の発泡現象) を説明している¹⁷⁾。

$$\Delta G = -\frac{4}{3}\pi R^3 \left\{ (P_b - P_{pol}) + \frac{1}{2} B_1 \epsilon_1^2 + \frac{1}{2} B_2 \epsilon_1 \dot{\epsilon}_1 - (A_1 \epsilon_1^2 + A_2 \epsilon_1 \dot{\epsilon}_1) \right\} + 4\pi R^2 \gamma \quad (6)$$

ここで、定数 A_1 , A_2 , B_1 , B_2 は樹脂の歪・応力曲線から決められるパラメータである。

これらの項の導入により、歪速度や歪を大きくすると発

生する気泡数が増えること、弾性率の低い樹脂では延伸による気泡生成への効果が低いという実験的結果を説明している。

6. ま と め

特別講演中に述べた企業の方々やアカデミアの人々に伝えたいメッセージを最後にまとめておく。

■超臨界発泡ということについて（企業の製造技術者の方々へ）；超臨界流体を発泡剤として使うことに、特別な期待・恐れを持つ必要はない。高い樹脂圧に抗してガスを入れる必要があったので、注入圧が臨界圧より高くなっただけである（現状、高圧製造設備にしくなくても発泡できる技術が確立されている）。Green な添加剤・発泡剤として活用する利点を追求すべきである。

■超臨界発泡ということについて（研究者の方々へ）；先に述べた“超臨界 CO₂・N₂ だから”という文は、いまのところ証明できていない。我々は、超臨界流体の特長をプロセッシングに十分に活かすすべを見つけられなかったと言える。臨界点近傍での材料プロセッシングなど未開の領域がまだあるので、後生の方々に期待したい。

■気泡径の微細化について（企業の製造技術者の方々へ）；微細化の方法にはさまさまある。基本は、発泡起点を如何にして増やすか、発泡時の樹脂粘度をゴム領域の粘度にいかにして近づけるかである。また、発泡体の断熱性は、発泡倍率が最も大きな影響を与える。その効果と比較すると、ナノメートルスケールにまで気泡径を微細化することによる断熱性の向上効果は些細なものとなる。断熱性や吸音性以外の機能をナノセルラーに対しては見出していく必要がある。

■気泡径の微細化について（研究者の方々へ）；透明で断熱性の高い微細発泡体創製の夢を捨てずに頑張ってください。

■気泡生成・成長理論について（研究者の方々へ）；古典的核生成理論に高分子の特性を反映させる試みを行った理論の改善の一部を述べたが、これで完成だとは思っていない。より高分子の特性を反映した気泡核生成・成長理論を作り上げていく必要があると思っている。

冒頭で述べたように、樹脂の発泡成形技術は古くからある手法である。自動車やバイクが電動化され、プラスチッ

クがバイオマスに主原料を移していかなければならない現在でも、まだまだ必要性がある技術であり発展が必要な技術である。光・量子技術や AI 技術などのように華やかな技術分野ではないが、深化と進化が必要な技術分野である。これからも成形加工に携わる方々の努力が続けられることを祈っている。

参 考 文 献

- 1) Okamoto, K. T. : *Microcellular Processing*, Hanser Publications(2003)
- 2) Xu, J. : *Microcellular Injection Molding*, Wiley(2010)
- 3) Yusa, A. et al : *Polym. Eng. Sci.*, **57**, 105(2017)
- 4) 内藤章弘 他 : 日本製鋼所技報, **70**, 57(2018)
- 5) Wang, L. et al : *Ind. Eng. Chem. Res.*, **58**, 1724(2019)
- 6) Shafi, M. et al : *Polym. Eng. Sci.*, **36**(14), 1950(1996)
- 7) Taki, K. : *Chem. Eng. Sci.*, **2**(14), 3643(2008)
- 8) Rahida, B. W. et al : *Macrom. Mater. Eng.*, **296**(11), 1046(2011)
- 9) Costeux, S. : *J. Appl. Polym. Sci.*, **131**, 23(2014)
- 10) Miyamoto, R. et al : *Polym. Eng. Sci.*, **54**(9), 2075(2014)
- 11) 石原彰太, 高分子素材中でネットワーク構造を形成する添加剤を用いた高分子微細発泡体の作成, 京都大学博士論文(2017)
- 12) Wang, L. et al : *ACS Appl. Mater. Interface*, **9**(11), 9250(2017)
- 13) Wang, L. et al : *Carbohydrate Polymer*, **286**, 15(2022)
- 14) Ito, A. et al : *Polymer*, **216**, 123414-(2021)
- 15) Gong, P. et al : *J. Mater. Sci.*, **49**, 2605(2013)
- 16) 伊藤彰浩, 化学架橋高分子材料の発泡成形プロセスにおいて架橋特性が気泡生成と成長に与える影, 京都大学博士論文(2023)
- 17) Lin, W. et al : *Polymer*, **270**, 27(2023)

後注：

- [1] Trexel
[Online]. Available : <https://ja.trexel.com/>
[Accessed : 9-Aug-2023]