

材料プロセスによる高分子機能材料の開発 微細発泡成形技術の可能性



Masahiro Ohshima

大嶋 正裕 氏

京都大学工学研究科 副研究科長・教授・評議員

これまで日本経済を支えてきたものづくりは、これからどうなっていくのか。

日本の技術の行方が見通せない中、いま技術者がやるべきことは、しっかりと地に足をつけて今できる最善のことを進めることだと、大嶋正裕先生は強調されています。

先生は、材料プロセスによる高分子の機能材料の新規開発、その製造・加工装置の設計・運転・制御の方法論の確立など、高分子材料を中心とした材料プロセスシステム工学の体系化を目指して研究を進めておられます。なかでも力を入れておられるのが、高分子微細発泡成形、超臨界二酸化炭素利用の高分子成形加工などです。また、2014～2015年度、プラスチック成形加工学会の会長としても活躍されました。

材料プロセスの視点から、微細発泡成形技術の進展について、さらに日本のものづくりに今何が必要かをお話いただきました。



微細発泡技術の進展

昨秋、京都で発泡材料と発泡成形技術の国際会議（FOAMS 2015）が開催されるなど、あらためて発泡技術が注目されていますが、その背景についてお話をください。

昨年、京都大学の桂キャンパスで開催された FOAMS は、米国の SPE（Society of Plastics Engineering：全米プラスチック技術者協会）の熱可塑・発泡体分科会（Thermoplastics Materials and Foams: TPM&F）が開催している国際行事で、初めて日本での開催となったものです。

発泡技術そのものは古い技術ですが、自動車のさらなる軽量化の推進のため、あらためて注目され、最近では省エネルギー・資源の削減のためからも、省エネ機器・エコハウスの断熱材としての発泡体の高性能化にも関心が集まっています。

従来、発泡体は強度が弱いと考えられていましたが、発泡セル（発泡体の中の一つ一つの空隙孔）を微細化することで、機械的強度はそれほど低下しないということが知られるようになり、広く使われるようになってきました。

一方、微細な発泡体を作るのに、従来はフロンガスを使っていましたが、環境問題から使用が禁止され、代替フロン、ボタンなどが使われるようになりました。しかし、代替フロンも規制の対象となり、ボタンは可燃性のガスであることから、安全性が問題とされるようになり、もっと安く、環境にやさしい材料ということで、二酸化炭素（CO₂）や窒素（N₂）ガスが使われるようになりました。しかし、CO₂やN₂ガスは高分子に溶けにくく、工夫が必要となります。

CO₂を高分子に溶かすためには、圧力を上げ、温度を高くしなければなりません。そうするとCO₂は超臨界流体になります。超臨界流体は、臨界点よりも高い圧力・温度下においた物質の状態のことで、液体とも気体とも違った特性を持ちます（図1）。高圧、高温が必要とはいえ、CO₂は、比較的低温、低圧で超臨界状態となることから、注目され、さかんに研究されるようになりました。それが第1次ブームだとすれば、現在はさらにその先を目指して、あらためて注目されるようになっています。

新しい発泡技術は、具体的にはどういう用途が期待されているのでしょうか。

自動車でいえば、燃費改善のためのさらなる軽量化が大きな課題となっています。軽量化を図るには、部材を薄肉化する、あるいは発泡する、ということになります。薄肉化と発泡化はお互いのぎを削るかのように開発が行われてきたのですが、最近では発泡化による軽量化の流れの方が強いように感じます。マイクロメーターの大きさの直径の気泡（空孔）でプラスチック部材を発泡するマイクロセルラーフォームの技術が進化したことにより、機械的強度の低下を抑えながら、20%から30%の材料削減と軽量化が、発泡技術で可能になったことによります。

特に、2008年にマツダが、コアバック発泡成形法とマイクロセルラーフォームの射出発泡技術を用いることで、ナイロン樹脂を発泡させ、エンジンカバーを量産したことを発表したことから、再びまた、大きく注目されるようになりました（図2）。

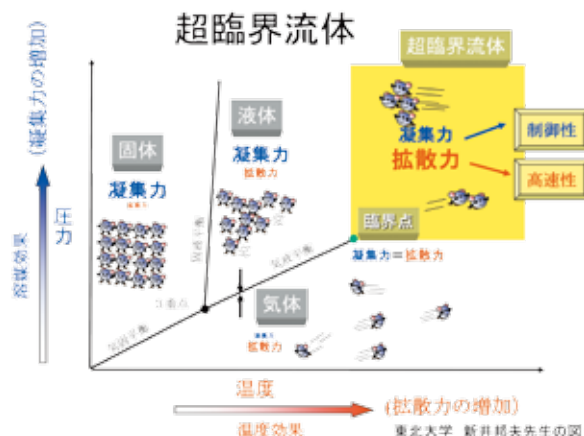


図1 超臨界流体とは（東北大学 新井邦夫先生作成）

もともとマイクロセルラーフォーム技術は、1980年代にMIT（マサチューセッツ工科大学）のN.Suh教授らが発明し、その後、トレクセル社が発泡射出成形技術として実現したものです。日本では、日本製鋼所がトレクセル社とライセンス契約し、国内での展開を進めてきました。最初は、コアバックという発想もなかったのですが、ガスを入れても材料軽減率は7～10%程度でしたし、成形品の表面にシルバー（銀条痕）が走るなど、外観が悪いという問題もありました。そういうなかで、プリンターの部材など、外観があまり問題とならない小さい部品などに使われ始めていきました。しかし、外観の問題だけでなく、均一に発泡させることがなかなかできないなど、製品化には苦労が多かったといえます。

マツダは、ダイキョウニシカワや日本製鋼所とタイアップして開発を進め、30%の軽量化を達成しました。その当時の計算では30%の軽量化を達成できれば、設備費、ロイヤリティーを含めて採算がとれるということでした。市販車である「デミオ」のエンジンカバーに実際に使われた、ということのインパクトは大きかった、と思います。その後、マツダ以外の自動車メーカーもこの分野に進出するのですが、簡単にはいかなかったようです。

ともあれ、実際の製品化が進んだことで、発泡技術は、あらためて注目されるようになっています。

「場の制御」と発泡技術

先生は、「場の制御による機能材料の創製」を研究テーマにしておられますが、発泡技術に興味を持たれたのはどのようなことからでしょうか。

「場の制御」をキーワードとして、その点からプロセッシングを見るというのは私のバックグラウンドから来ています。

私のバックグラウンドはケミカルエンジニアリングー化学工学です。有機合成でものを作るわけでもありませんし、機械的特性の強度を評価するわけでも、装置を作るわけでもありません。化学工学は、熱や物質の流れを制御するというのが基本の概念です。状態を整え、ものをつくるというのが、化学工学のコアとなります。

高分子の成形加工（ポリマープロセッシング）を見ると、温度を変えたり、圧力を変えたりして、「溶かす」「流す」「固める」



図2 発泡自動車部材の例(マツダ・ダイキョウニシカワ提供)

の各工程を操作していく、化学工学のプロセスの操作運転のやり方に非常に近く、私はそれを「場の制御」と呼んでいます。

「場の制御」といってもわかりにくいかもしれませんが、学生たちには、高分子の成形加工を料理に例え、コックさんと一緒にの立場でわれわれはものをつくるのだ、と説明しています(図3)。

高分子の成形加工は、高分子を材料(素材)として製品を作りだすのですが、料理と同じで、まず良い材料を選ぶ目が必要です。しかし、旬で新鮮で良質の材料を選んだとしても、煮方や焼き方によって、料理の味はまったく変わってきます。うまく料理しないと全然おいしくない。その料理の技量が、高分子を素材としたときの加工・成形技術、すなわちポリマープロセス技術だと説明しています。また、成形機械や装置は、料理のときの包丁や鍋と同じで、素材によって出刃、柳刃などから適切なものを選ばないと、うまく技量が発揮できない。素材、加工法にあったものを選ばないといけない。つまり、高分子の合成屋、樹脂屋、機械屋、成形加工、金型屋がそろって、喧嘩せずに協奏して初めてものづくりができる。それも私は「場」の制御と呼んでいます。

私自身は、もともとは、高分子の重合反応装置のコンピュータ制御をやっていました。分子量分布をいかに制御するか、温度、圧力をどのように変化させれば望みのものが作れるかを考えていました。なんのために分子量分布を制御したいのかをさらに考えると、分子量分布はレオロジー特性に影響し、レオロジー特性は成形加工に直結し、さらに最終製品のユーザーの使用条件にまでつながっていききました。従って、最終的には、反応装置のみの制御ではなく、製品(プロダクト)の作りこみ、その作りこみをプロセス全体の流れとして通して見て、どこでどう作りこんでいくのか考える必要がありました。このころの研究で、プロダクトからプロセスの各工程(場)の一気通貫制御の必要性を感じていました、この思いが、先ほどお話しした「場」の制御に繋がってきているのかもしれません。

発泡成形の研究に踏み込むきっかけは、銅線を発泡高分子で被覆する電線製造プロセスで、発泡被覆銅線の直径と静電容量の制御をしてくださいという依頼が、企業から研究室にあったことです。研究室に押出機を導入し、電線の周りに樹脂を発泡して被覆、発泡倍率、静電特性を見て、制御の条件を探っていました。従来、プロセス制御といえば、対象を単純な系に近



図3 機能性材料の創製と料理の相似性

似して、制御理論を適用しシステムを作りあげるのが普通でしたが、レオロジー特性が入ってくると、古典的な線形制御理論ではとてもおさまらない。非線形制御に取り組みなければなりませんでした。

その当時、企業に就職した研究室の先輩に「化学プロセスのなかで難しいものは何か?」と尋ねたことがあります。先輩は「泡と粉」と答えてくれました。当時周辺には「粉屋」と呼ばれる微粒子の研究者はいましたが、「泡屋」はいなかった。高分子の発泡体製造は、その「泡」を中心にして、私がそれまでやっていた高分子の重合反応の制御と、レオロジーの問題、すべてがかかわってくる領域であり、また、発泡体そのものはプロダクトであり、ユーザーに近いところにある、といったことから、化学工学が目指す場の制御を柱とした、ものづくりを一連の流れとしてみる例としても適切ではないか、と考えました。そういう観点から、発泡被覆電線の制御の研究以来、発泡を研究テーマとして取り上げてきました。かれこれ30年近くになります。

進化する発泡技術

材料、装置、成形加工を一貫してみるという意味ではシステム工学といってもいいですしこの分野のコーディネーターといってもいいかもしれませんね。ここで発泡に関する最近のトピックスをいくつかお聞かせください。

ナノスケールの微細発泡、低圧微細発泡成形技術、それに高発泡と高機能化など、いくつかの話題があります。

ナノスケールの微細発泡体

今、発泡の研究や技術で大きな話題となっているのが、泡(発泡体の空孔)をどれだけ小さくできるか、高倍率を保ったまま本当にナノメートルスケールまで小さくできるか、という問題です。その狙いは断熱性です。高性能の断熱性を有するものとして、真空断熱材がありますが、真空にしなくても断熱性の高いものがプラスチックを使って実現できないか、という課題です。

気体分子をその気体の平均自由行程よりも小さい空間に閉じ込めることができれば、分子同士の衝突が抑えることができ、原理的にはエネルギーの伝達効率、いわゆる熱伝導度を低く抑

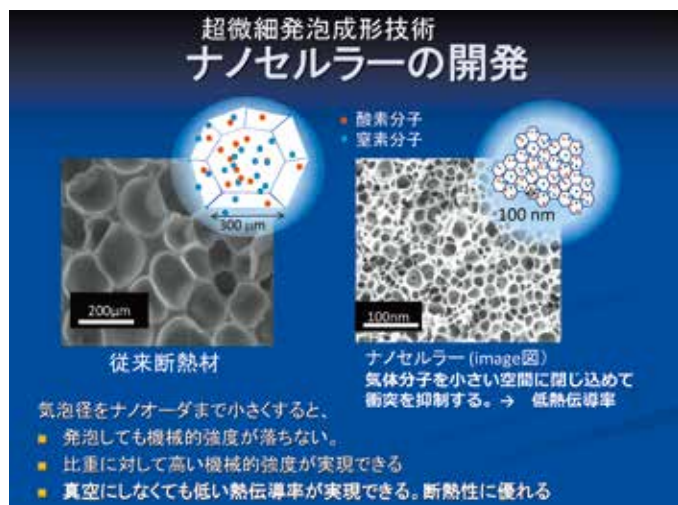


図4 ナノセルラー(夢の素材)の開発

えることができるはずで。その大きさは、室温・大気圧下でおおよそ70 nmです。70 nm以下の空間に空気を閉じ込めることができれば、プラスチックで真空断熱材に近い断熱材ができる可能性があります。そのためには発泡体のセルをどこまで小さくできるかが、まず鍵になります。現在はマイクロセルラーで5から30 μm 程度が実現できていますが、さらにナノメートルレベルにする必要があります(図4)。

ここ10年、研究は進んでおり、発泡体の泡の大きさ(空孔径)はナノレベルの大きさのものができるようになったのですが、全体の空隙率を上げることができなくなりました。これが大きな問題です。平均空孔径70 nm以下で、空隙率90%のナノセルラーフォームはまだだれも実現できていません。

私たちも、微細結晶を気泡核としたり、ナノオーダーのフィラー(添加物)を使ったり、ナノコンポジットや高分子の相模様(モルフォロジー)を鋳型として超微細空孔の発泡体を作る研究を行ってきました(図5)。高分子の共重合体が作り出すナノメータスケールの相分離構造の分散(島)相にだけを発泡させ、ナノメータサイズの空孔(気泡)構造を持つ発泡体を作る方法も、高分子の結晶核剤を使って、結晶性高分子の結晶を微細化し、均質分散させて、その結晶を起点として泡を発生させる方法も、どれも気泡を微細化することはできました。しかし、空孔を微細化すると、空孔の数密度を2オーダーも3オーダーも上げなければならず、それが実現できていません。空隙率が低下してしまい、発泡率があがっていません(図6)。微細化の方法とコアバック法を融合させて、微細孔を延伸させナノメータスケールの直径の繊維状構造を発泡体の中に作る手法で、高空隙率と空隙の微細化を進めていますが、まだまだ、断熱性は真空断熱材やエアロゲルには及んでいません。

超臨界メッキ技術から低圧微細発泡技術へ

実は、単なる発泡体を作るには、超臨界流体を使わなくても原理的に可能です。高分子にガスが溶けさえすれば、高分子を発泡できます。そうすると、「超臨界流体応用のポリマープロセス」を研究の歌い文句としているので、その責任上、超臨界でなければならない加工技術を開発しなければなりません。そこで注目したのが、表面加飾技術です。超臨界CO₂は、分子を圧力で押し込んだ状態にありますから、密度が高い状態

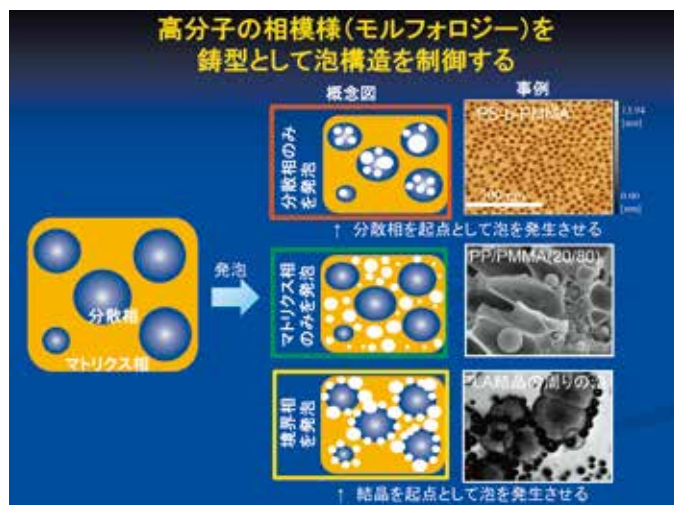


図5 高分子の相模様(モルフォロジー)を鋳型として気泡構造を制御

にあり、一方で、温度も高いですから、分子が動きやすい。そのため、ものが溶けやすい。低分子の有機系物質はは大体溶かすことができます。染料、錯体も溶けるので、そこに高分子を入れてやれば、高分子に均質に分散できるのではないかと、いうことで、超臨界CO₂によるメッキ錯体の収着と無電解メッキ法の研究を、日立マクセルさんと共同で研究をはじめました(図7)。射出成形装置に、超臨界流体のバルブをつけて、そこからメッキ反応の触媒となる錯体が溶けた超臨界CO₂を注入し、樹脂に混ぜ込んでやります。超臨界CO₂でめっき錯体を入れて、射出成形で成形すると、高分子の表面に錯体がブリードアウトし機能が出てくる、その成形品を錯体の還元後、メッキ液に浸して無電解メッキにして、成形品の表面加飾をおこなおうということで開発したものです。

錯体と同時に、超臨界CO₂を樹脂に溶かし込むのですが、そのCO₂で高分子が発泡しては困りますから、CO₂をベントして射出前に成形機からガスを抜こうということで、ベント孔を設けたのが、今、日立マクセルさんと日本製鋼所さんと当研究室とで共同研究している低圧微細発泡射出装置(図8-9)の開発につながっています。ベントの仕方によっては、高分子が綺麗に発泡しちゃったということで、この装置、射出発泡成形にも使えるのではと、なったわけです。

超臨界流体を扱って微細発泡成形を行うには、高压装置が必要なため、装置も大掛かりになりますし、維持管理面での負担も大きいのですが、開発した装置は、昇圧ポンプが不要であり、将来的には、空気のコンプレッサーで、空気を供給して、微細発泡体が製造でき、コスト、安全面でのメリットの大きい装置となると期待して研究を続けています。

高発泡と機能化

発泡体に関しては、微細空孔径であっても発泡倍率を上げると、強度的には弱くなります。しかし、一方で、他の機能が出てくる可能性があります。軽量化、弾性の他に、新たな機能として電磁波シールド特性、自動車用途では吸音性が考えられます。

その用途展開を積極的に進めているのが北米です。カーボンナノチューブを入れて導電性を上げ、電磁化シールド用途に、あるいは、わざわざ高倍率にしてセルの壁を破って、空孔を連続的に繋げ、スポンジのようなソフトな発泡体にし、ティッシュエ

ナノセルラーフォームの世界地図

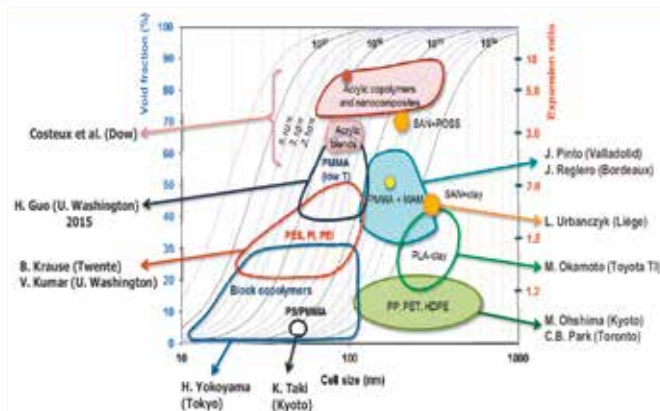


図6 ナノセルラーフォームの世界地図
(誰がどのくらいの気泡径・発泡倍率の発泡体を作ったか)

ンジニアリング用の細胞培養培地とする、などがあります。

射出発泡に関しては、コアバック法を使うことで発泡倍率は上げることができます。私たちは今ポリプロピレン (PP) の微細空孔を有する5～20倍の高倍率発泡体を射出発泡成形でやることを目指しています(図10)。先ほどお話しした、結晶を微細化して発泡の起点とする手法を延長させたもので目指しています。特に、今は、化学変性セルロースナノファイバー (CNF) に興味をもち、PPの結晶性を向上する機能をもつCNFを数%高分子に分散させ、 N_2 を発泡剤(ガス)として、微細空孔を有する10～20倍の高倍率発泡体の作成にチャレンジしています(図11)。

先ほどもお話ししましたが、この発泡体は発泡倍率を上げていくと、発泡体の内部は、ナノメートルスケールの径の繊維が一方向に延ばされた連続孔構造を呈するようになります。その構造を圧縮成形で少し押し潰してやると、繊維の向きがぐしゃぐしゃになり、不織布のような絡み合った連続孔構造になります。この構造により、音が吸収されるようになり吸音性がよくなるとともに、断熱性もよくなります。ただ、均一に発泡させるのが難しく、それを実現するためには、高発泡できる樹脂材料の選定、金型の最適設計、成形条件の最適化という『場』の制御が重要になります。

その他、先生の微細発泡に関するお仕事を紹介ください。

ひとつは、乾燥プロセスを利用した自己組織構造形成があります。これは今まで話してきた発泡とは関係ありませんが、多孔構造体を作りたいということでは同じです(図12)。

高分子を溶媒に溶かして混ぜます。たまたま、ポリ乳酸(PLA)とポリエチレングリコール(PEG)を溶媒に溶かして混ぜたところ、微細な孔があきました。なぜか、というところから始まったもので、溶媒と2種類の高分子の相分離からくるものでした。

A、B 2つの高分子をある溶媒に混ぜておきます。溶媒が多いと混ざりますが、溶媒が乾燥過程で蒸発し少なくなっていくと、先にB高分子が析出して滴を作ります。滴の周りの高分子が固まり、さらに滴を作った高分子中で溶媒と高分子の相分離が起こります。この機構を利用すると、規則的なミクロ構造を発現できます。

ただ、この研究は、まだ、工業的にうまく活用できるところまでは行っていませんが…。

超臨界メッキ法

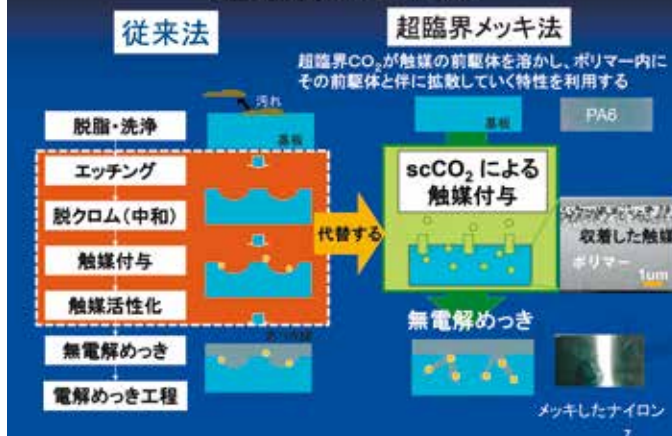


図7 超臨界二酸化炭素の溶媒和効果を活かした超臨界メッキ法

低压発泡射出成形装置

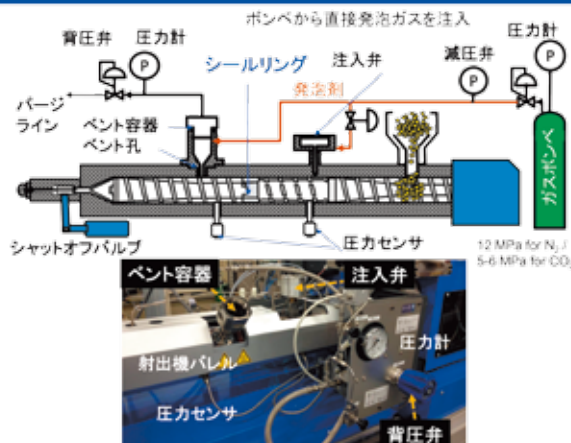


図8 非超臨界流体発泡射出成形装置(日立マクセル+日本製鋼所+京大)

これからのものづくりに何が必要か

先生は、昨年までプラスチック成形加工学会の会長をされていましたが、現在の日本のものづくりの状況についてはどう考えですか。

プラスチック成形加工学会は、ものづくりにより近いところにおられる方々が集まっており、活動の主体が企業の研究者や技術者が中心ですから、自分たちの知識や技術を上げることにとっても貪欲だなと感じていますし、活発です。また、同時に将来の自分たちのものづくりの在り方に非常に危機感を持っておられます。

実際、ものづくりに近いところでは、突然天から新しい技術が降ってくることはないし、それはあってはならないことだと思います。作っている中で進歩していくという過程が必ず必要で重要だと思います。

成形加工でしたら、熱可塑性樹脂の場合は、高分子があって溶かして、混ぜて、固める。熱硬化樹脂でしたら、混ぜて固めていく、その原則は変わらないわけですから、それをないがしろにしては、技術力の維持も新しい成形技術の発展もありません。また、熱硬化樹脂のような特性をもつものが成形しやすい熱可塑性樹脂で作れないかという発想も、それらの樹脂を扱って

ポンペを直結して作った微細発泡体

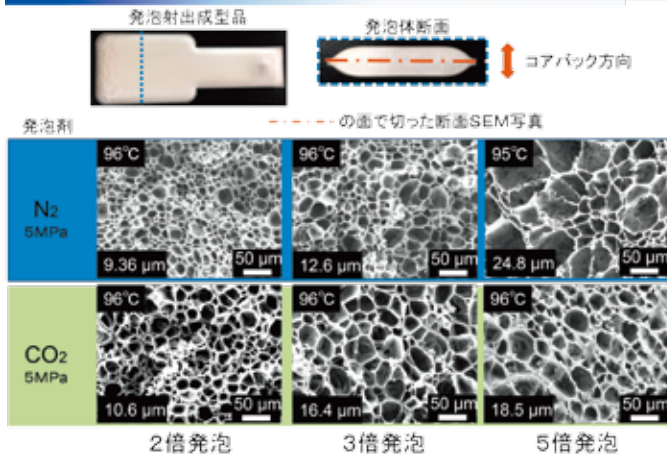


図9 低压発泡射出成型機で作成したポリプロピレンの発泡体 (上段:窒素発泡,下段:二酸化炭素発泡,各列は発泡倍率が同一:左2倍,中3倍,右5倍)

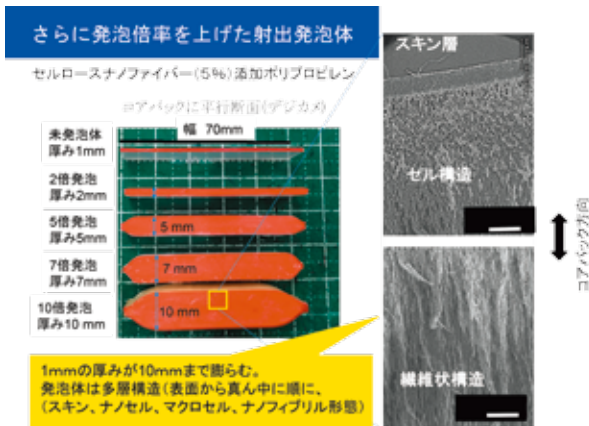


図11 セルロースナノファイバーを用いた高倍率射出発泡体

苦労してないとでてこなかったと思います。ともかく、現状のなかで考えることが大切だと思います。発想から実際に製品化するには、時間や知識の継承も必要になってくると思います。新たな発想も必要でしょう。そのためには若手技術者の育成が最重要だと考えます。それができないと、継続的な発展や活性化さらにはイノベーションはできないはずです。

最新の技術、たとえば3Dプリンターに取り組むにしても、単にものをつくるのではなく、現状に不便性や不具合を感じ、その問題の解消のために思考し、発想する。その発想を、材料の「溶かす」、「流す」、「固める」など、これまでの蓄積してきた成形加工の知識を基盤にして、実現していく取り組みの仕方をしないと良いものはできないということです。

新しい技術をやるといっても、成形加工では、バリやそりといった泥臭い問題もきちんと押さえておかねばなりません。

これからは炭素繊維をコアにした材料系が出てくると思いますが、そのときに熱可塑性との組み合わせではどうやるのか、短時間でどう成形するのか、そういった問題を解決するのはやはり基礎をきちんと押さえていないといけません。あたりまえのことですが。

最近の大学の研究での課題、研究開発に求められるものとしてはなにがあるのでしょうか。

ポリプロピレンの高倍率微細発泡体

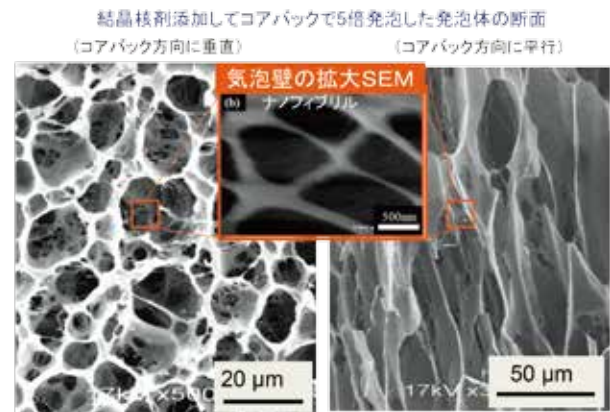


図10 結晶核剤を気泡核剤としてコアバック発泡射出成形で製造したポリプロピレンの5倍発泡の電顕写真 (左:コアバック方向に垂直断面,中:気泡壁の拡大写真,右:コアバックに平行断面)

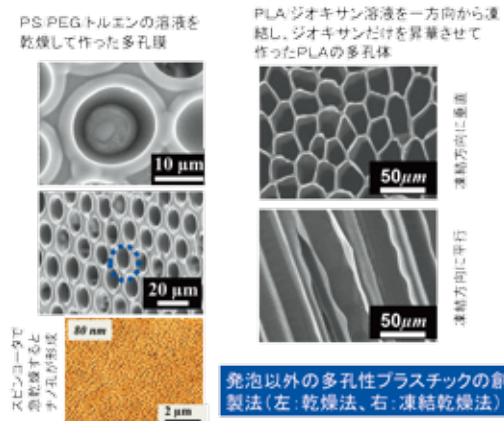


図12 発泡以外の多孔性高分子材料の作成法

学生時代、私は指導教官の先生から『非応用で、非基礎の研究はするな。ペーパーを書くだけのためのおもちゃ研究はするな』と言われてきました。もともとは、国立環境研究所の所長だった市川惇信先生の言葉のようです。

私の研究は工学ですから、何が現場で困っているかを見て、そこにどういった現実があるかを把握し、それらの問題を抽出して解を体系化し、そこから新しいものを導く。そこには基礎的な原理が必ずあるはずです。新しい発想で応用の問題に取り組むにしても、それを進めるためには自分の色、自分技術のコアがないとだめです。

私は、材料中の物質移動、熱移動を基盤とする『場』の制御の理論で、材料をミクロなレベルの構造からマクロなレベルの機能まで一貫して制御できるか、材料そのものの組成・構造にだけ焦点を当てるのではなく、装置・プロセッシングのあり方を中心にした材料プロセスシステム工学の体系化を目指したいと考えています。これまでの発泡の研究は、まさにその良い例のひとつだと信じてやっています。

お話を伺いますと、古くて新しい発泡技術にも、まだまだ応用展開が可能なのだと感じました。貴重なお話、ありがとうございます。