

マイクロセルラープラスチックの開発

Development of Microcellular Plastics

株本 昭*
Akira Kabumoto

小野 聡*
Satoshi Ono

伊藤正康*
Masayasu Itoh

吉田尚樹*
Naoki Yoshida

岡田光範*²
Mitsunori Okada

概要 PET樹脂を用いたマイクロセルラープラスチックの量産化技術（バッチ法）を世界で初めて確立し、光反射板やスピーカー振動板など、従来の発泡体が適用できなかった新規分野にて商品化した（商品名：MCPET®）。MCPETはその中に含まれる気泡が約10 μmと微細なため、光の乱反射性に優れ、また剛性が高いにもかかわらず軽量なことが特徴の新素材である。PET樹脂以外にもPC樹脂系ポリマーアロイやPPS樹脂系などで興味深い挙動が観察されており、気泡の超微細化（1 μm以下）に向けての検討が期待されている。

1. はじめに

マイクロセルラープラスチック（以下MCP）とは、一般的に気泡径が0.1～10 μm、気泡密度 $10^9 \sim 10^{15}$ 個/cm³の独立気泡を有する発泡体のことであり、1981年に米国のマサチューセッツ工科大学機械工学科のSuh教授らによって提案されたものである。

MCPは、含まれる気泡が微細なために材料の機械特性を損なうことなく軽量化がはかられ、しかも材料の低減につながる点が当初から考えられていた大きな特徴の一つである。一例として、ポリスチレンのMCPを用い、様々な気泡サイズに制御した発泡体の1軸伸張時の比破壊エネルギーが無発泡シートに比べて最大で約6.4倍に増大した結果¹⁾がSuh教授らにより、またMCP化により材料の疲労特性が向上した結果²⁾がKumarらにより、さらには比強度が増大した結果³⁾が新保らにより報告されている。

このような機械特性以外にも熱特性や電気特性⁴⁾、また筆者らが検討してきた光学特性⁵⁾など、様々な性能が報告されており、MCPは将来的にもまだまだ未知の特性が見出される可能性を秘めたユニークな材料である。

基礎研究については、Suh教授らの門下生を始めとして様々な研究機関や企業で原理解明や他材料への応用、諸特性評価などが行われてきたが、最近では米国のTrexel社が超臨界状態の炭酸ガスを用いた押し出し発泡成形法や射出発泡成形法を開発、そのライセンス供与を開始しており、実用化に向けた開発研究が盛んになってきている。特に射出発泡成形法によりMCP製造が容易になるとその波及効果には計り知れないものがあり、発泡分野における新技術として大きな期待が寄せられている。

一方、Trexel社の方法とは異なった実用化技術としては、バッチ方法をスケールアップするという考え方があったが、この方法は工業化技術としては最適ではないと考えられていたため、検討がほとんどなされてこなかった。筆者らはいち早くこの方法に注目し、その可能性を探ってきた結果、工業的生産方法を確立するに至った。このようにして生産されたMCPは、現在、光反射性シートやスピーカーの振動板という従来の発泡体とは全く異なった分野で商品化されている。

本報では、様々な樹脂系でのMCP開発状況とPET樹脂系での実用化事例について報告する。

2. 基本原理

MCPプロセスの基本的な考え方についてはSuh教授らの論文⁶⁾により詳細に説明されている。図1(A,B)はその概要である。

Aプロセスは、当時MITの学生であったMartiniら⁷⁾により実施された方法である。室温にて固体の樹脂シートに発泡剤と

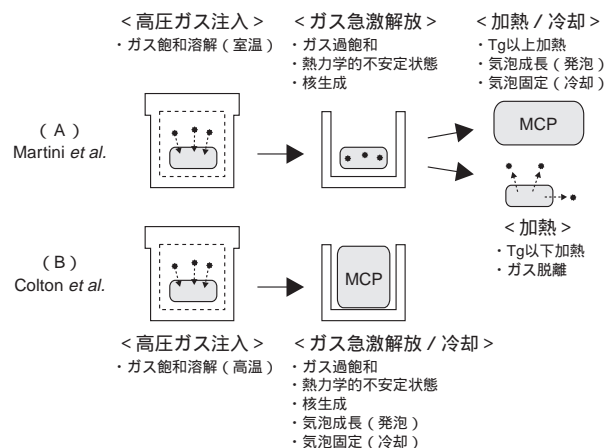


図1 MCPプロセスの基本原理
The mechanism of MCP process

* 環境・エネルギー研究所 高分子材料技術センター

*² 産業機材事業部 開発部

して高圧力の不活性ガス（窒素ガスあるいは炭酸ガス）を、高圧容器中にてガスの飽和溶解量に達するまで十分に溶解させ、その後室温のまま高圧容器中のガス圧力を急激に減圧することにより、固体の樹脂シート中に一時的にガス過飽和の状態を作り出す。この時シートは熱力学的に非常に不安定な状態となり、気泡核が生成する。この状態のシートをその軟化温度以上に加熱して気泡核を成長させ、その後冷却することによりMCPが得られるというものである。加熱温度がシートの軟化温度以下の場合、気泡核は成長せずにガスはそのままシートから離脱し発泡体は得られない。この際、ガスの溶解により T_g が室温以下にまで低下する樹脂シートを用いた場合には室温でも発泡が観察されることがある（写真1：PETG樹脂）。図2はPC樹脂系においてChowら⁸⁾のモデルにしたがってシミュレーションした結果である。炭酸ガスの溶解量増大とともに、 T_g が大きく低下し、炭酸ガスの飽和溶解量（約12 wt%）では約50も低下している。この現象は超臨界状態の炭酸ガスを用いた場合に、より顕著に観察され、今まで成形が非常に困難とされていた超高分子量PEの押出成形にも応用され始めている⁹⁾。

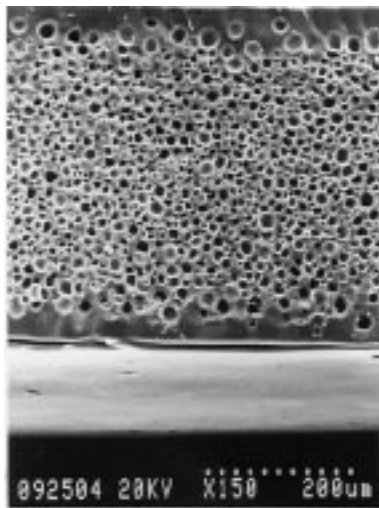


写真1 PETG発泡体の断面SEM写真（室温発泡）
SEM photograph of PETG foam
(Room temperature foaming)

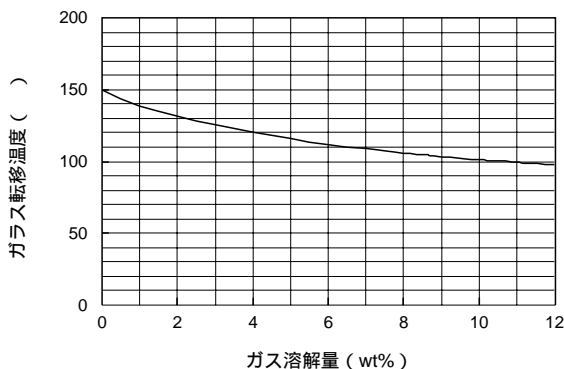


図2 炭酸ガス溶解によるPC樹脂の T_g 変化
 T_g change of PC induced by CO₂ saturation

一方、Bプロセスは当時MITの学生であったColtonら¹⁰⁾により実施されたものであり、高温にて不活性ガスを飽和溶解量まで溶解させ、その後急激にガスを取り除くことにより、ガス過飽和、気泡核生成、気泡成長を同時に進行させ、その後冷却してMCPを得る方法である。

Bプロセスは、基本プロセス（バッチプロセス）において実用化の妨げとなっていたガス溶解時間を短縮させる効果（高温によるガス拡散速度増大）や結晶性樹脂へのガス溶解促進を目的としたものであるが、温度上昇に伴うガス溶解量の低下（核生成量の減少）や、工業化規模の大型高圧設備を繰り返し加熱/冷却させるなど、工業化設備として考えた場合の取り扱い性についての課題が多いと考えられる。

3. 種々の樹脂のMCP化

写真2はPC樹脂及びPET樹脂を用いたMCPの断面SEM写真である。非晶性樹脂、結晶性樹脂の違いがあるものの、非常に良く似た気泡形状を示している。PC樹脂は種々の樹脂とのポリマーアロイ化が可能であり、PC/PBT、PC/PS、PC/エラストマー、PC/PETなどのポリマーアロイにおいてもMCP化を達成している。特にPC/PET系においては、写真3に示したように1 μmレベルの超微細気泡となっており、単独樹脂の場合に比べて気泡の微細化効果が顕著に現れている。気泡の内部構造を観察すると、気泡の中にPET樹脂のフィブリルが形成

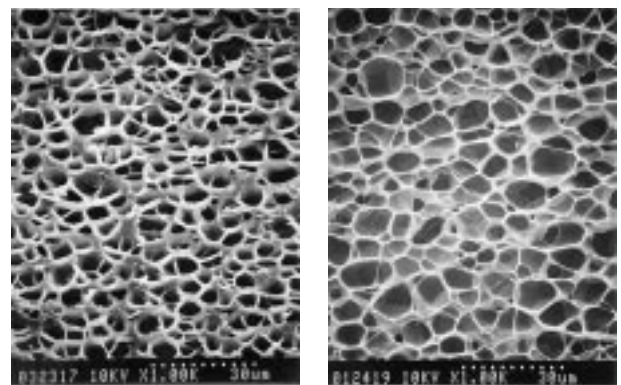


写真2 MCPの断面SEM写真（左：PC 右：PET）
SEM photograph of MCP (Left: PC Right: PET)

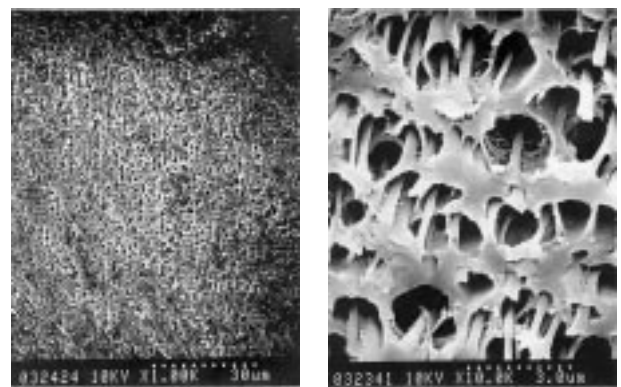


写真3 PET / PCポリマーアロイ発泡体の断面SEM写真
（左：×1000 右：×10000）
SEM photograph of PET/PC polymer alloy foam
(Left: ×1000 Right: ×10000)

されており、このフィブリルにより気泡の成長あるいは気泡融合が抑制されて微細気泡になったものと考えられ、異種材料のブレンドあるいはポリマーアロイ化などによる樹脂物性の制御により気泡の更なる微細化の可能性が示唆されたものといえる。

写真4はPET樹脂と同じ結晶性樹脂であるPPSにおいて、発泡温度を100 ~ 270 間で変化させた場合の発泡状況を示したものである。100 では10 ~ 15 μm程度の気泡が均一に分布しているが、150 を超えると気泡と気泡の間に数ミクロンの超微細気泡が発生し、大小2種類の気泡が混在する状況になった。この挙動はPET樹脂の場合⁵⁾とは大きく異なっている。PET樹脂の場合はガス溶解時に既に結晶化^{11, 12)}が進行してしまうため、発泡中の結晶化度変化は小さく、気泡分布も均一であるが、PPS樹脂の場合は図3からも明らかなように発泡温度により結晶化度が大きく変化することから、発泡途中の結晶化度変化が気泡核生成に大きな影響を与えるために、このような気泡分布になったものと考えられる。

写真5は、3層構造のPPS樹脂シート（両表面はPPSの延伸フィルムを積層）をMCPET化させたものである。延伸フィルムにはガスがほとんど溶解しないため、中間層だけが厚み方向に

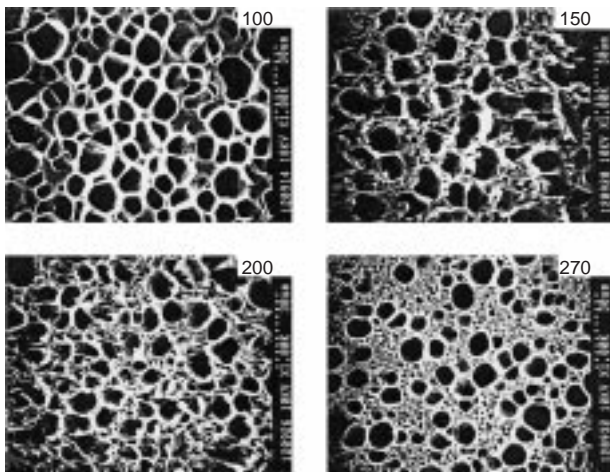


写真4 PPS発泡体の断面SEM写真
(発泡温度：100 ~ 270)
SEM photograph of PPS foam
(Foaming temperature : 100 ~ 270)

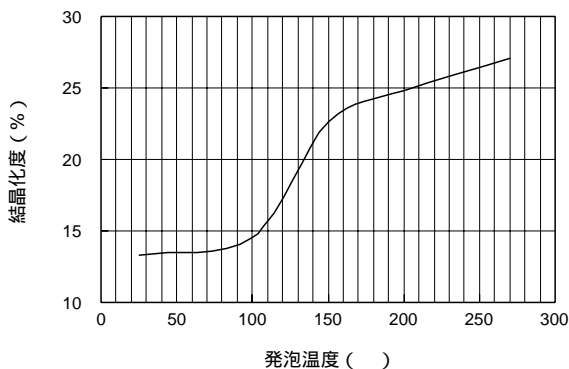


図3 PPS樹脂発泡時の結晶化度変化（発泡温度依存性）
Degree of crystallinity change in PPS foaming
(Foaming temperature dependence)

楕円状に発泡した、ユニークな構造となっている。無発泡シートの表面性を維持しながら軽量化が求められる部材に有効である。

4. PET樹脂系での実用化事例

筆者らが開発した実用化プロセス⁵⁾は、図1に記載したAプロセスの原理に基づき、大きな課題であったガス溶解時間を樹脂の膨潤現象を利用して大幅に短縮させるというものである。このプロセスにより、PET樹脂系において1 mm厚さ、600 ~ 1000 mm幅、100 ~ 300 m長さの連続発泡シート（商品名：MCPET）の製造が可能となった。

以下に実用化（商品化）した事例を紹介する。

4.1 光反射シート

図4はMCPETの分光反射率を示したものである。微細気泡の界面における光の乱反射により、可視光反射率が非常に高く（550 nmで約99%：硫酸バリウム白色板との相対値）、電飾看板や照明器具などに用いられている金属鏡面アルミ板や白色鋼板と比較しても可視光領域において波長依存性のない優れた分光特性を示している。

図5はMCPETを医療用のシャーカステン（X線フィルム観察器）に組みこんだ場合の照度変化を示したものである。通常は白色鋼板が用いられており、平均で6600ルクス（15 Wランプ4本）程度の表面照度であるのに対し、MCPETを機器内部に貼り付けることにより、10690ルクスと62%もの照度アップ

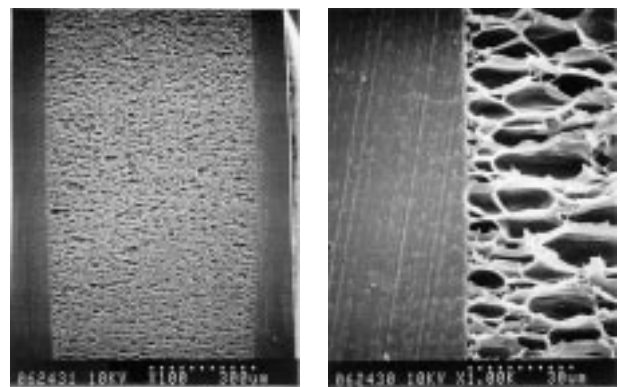


写真5 PPS発泡体の断面SEM写真（3層構造）
SEM photograph of PPS foam (3 layers structure)

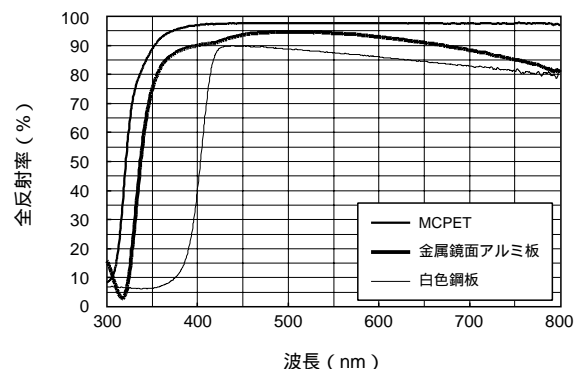


図4 MCPETの分光反射率
Light reflectivity of MCPET

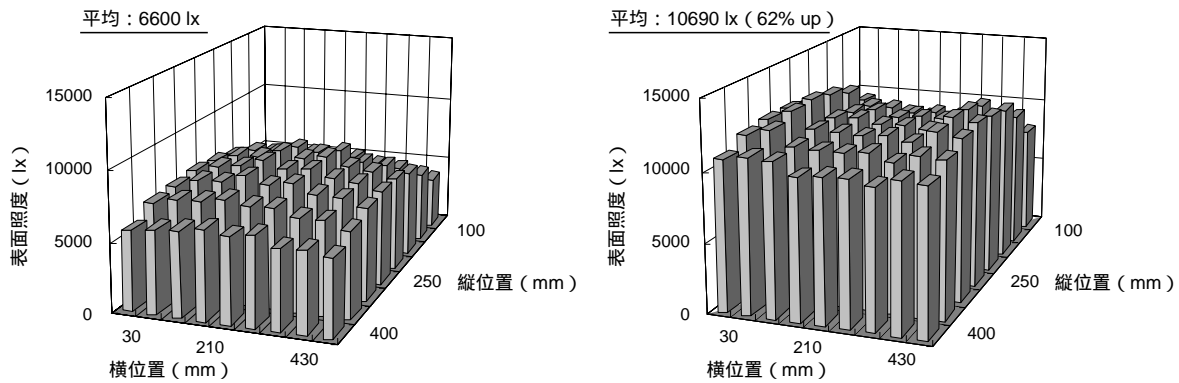


図5 MCPET施工時のシャーカステン表面照度変化
(左:施工前 右:施工後)
Surface brightness change of Schaukasten by MCPET
(Left: original, Right: MCPET is attached inside)

が図られた。この場合、ランプの本数を3本に減らしても平均照度で7700ルクスと、4本の従来品よりも明るくなるため、省エネに対応した素材となっている。

現在、この特性を生かして様々な広告用電飾看板の照度アップに貢献している。また拡散反射率も95%を越えているため、看板のランプむら解消や薄型化にも役立っている。

4.2 スピーカー用振動板

MCPは機械強度を損なうことなく材料の軽量化が図れる点が当初からの大きな特徴であるが、この特徴の生かされた用途がスピーカーの振動板である(写真6)。φ10~20cmスピーカー用の振動板としては紙パルプやPP樹脂が主に用いられてきたが、これらに比べてMCPETは密度が1/2~1/4と低いにもかかわらず剛性が高いため、再生音圧が平均で約1.5dB高く、また第2高調波歪、第3高調波歪も低減され、振動板として非常に優れた性能を有することが分かった。1999年末に商品化され、現在カーオーディオ用スピーカーとしてカー用品店などで販売されている。



写真6 MCPET応用例(スピーカー振動板)
MCPET application (Speaker vibrator)



写真7 MCPET成形加工例(ダウンライト)
MCPET vacuum thermoforming (Down-light)

5. 成形加工例

MCPETは真空成形が可能なことも特徴の一つであり、スピーカー振動板の2次加工において適用されている。写真7はMCPETを照明器具のダウンライト形状に真空成形したものであるが、このような深絞り成形については深さ/開口部径の比が1/2程度までなら成形加工が可能となっている。しかしながら、絞りが深くなるにつれ成形品側面の薄肉化による成形品絶対強度の低下が問題となるため、発泡同時成形や加熱金型による型発泡など、新規の成形加工方法の開発が望まれている。

6. おわりに

基本的なコンセプトが提案されてから約20年。MCP技術は実用化に向けての第1歩がやっと踏み出されたばかりである。筆者らのパッチ法以外にも、押し出し法、射出成形法などによる自動車部品の軽量化を目指した精力的な開発研究が行われており、今後これらの技術が大きく進歩するものと考えられる。

しかしながら、様々な材料系におけるメカニズムの解明がまだまだ不十分であり、レオロジー的な観点からの発泡挙動の体系化が今後の課題であろう。

参考文献

- 1) F.A.Waldman : M.Thesis in Mechanical Engineering, M.I.T., January (1981)
- 2) V.Kumar and K.A.Seeler : SPE Technical Papers (1993), 39
- 3) 新保實,D.F.Baldwin and N.P.Suh : 成形加工, 6, 12 (1994), 863
- 4) J.L.Hedrick et al : Polym.Prepr., 37, 1 (1996), 156
- 5) 株本昭 : 成形加工, 11, 12 (1999), 966
- 6) J.S.Colton and N.P.Suh : Polym.,Eng., Sci., 27, 7 (1987), 485
- 7) J.E.Martini : M. Thesis in Mechanical Engineering, M. I. T., January (1981)
- 8) T.S.Chow : Macromolecules, 13, 2 (1980), 362
- 9) 牧野耕三 : 成形加工, 12, 2 (2000), 99
- 10) J.S.Colton : Ph. D. Thesis in Mechanical Engineering, M. I. T., September (1985)
- 11) D.F.Baldwin, C.B.Park and N.P.Suh : Polym.Eng.Sci., 36, 11 (1996), 1437
- 12) D.F.Baldwin, C.B.Park and N.P.Suh : Polym. Eng. Sci., 36, 11 (1996), 1446