

高発泡倍率 MCPPS[®]の開発

Realization of High Expansion Polyphenylene Sulfide Foam

小久保陽介^{*}
Yousuke Kokubo

稲森康次郎^{*}
Kojiro Inamori

〈概要〉

当社ではこれまで、マイクロオーダの気泡を有するポリフェニレンサルファイド樹脂発泡体(MCPPS)の開発を行ってきた。MCPPSは耐熱性や成形性、難燃性、耐薬品性に優れるといった特長を有することから、電気電子分野や自動車分野で求められる厳しい使用環境に耐え得る発泡体として期待される材料である。

今回、MCPPSの更なる高機能化を目的に高発泡倍率化の検討を行なったところ、これまでの倍率5～6倍を大きく上回る、倍率30倍を超えるMCPPSの試作に成功した。得られた高発泡倍率MCPPSは元のPPS樹脂の特長に加え、圧縮復元性や高断熱性といった優れた性能を有することがわかった。

1. はじめに

我々の生活の中では様々な樹脂発泡体が利用されている。生鮮食品を保存するための発泡スチロール、住宅の壁材に用いられる発泡ポリウレタンなどはその代表格である。発泡体の性質はベースとなる樹脂の物性と気泡構造により決定される。そのためより付加価値の高い発泡体を得るためには高機能樹脂を発泡させ、更に気泡構造を用途に合わせて設計する技術が必要となる。これまでポリエチレンテレフタレート樹脂やポリカーボネート樹脂といったエンジニアリングプラスチックを中心に気泡の微細化技術に関する研究を行ってきた。当社製品のMCPET[®]やMCPOLYCA[®]はその成果のひとつである。マイクロオーダの気泡を有するこれらの発泡体はMicro-Cellular Plastics (MCP) と呼ばれており、とりわけ光の反射特性に優れていることが知られている¹⁾。

ところで近年における発泡体の用途は多くの分野に拡がりを見せつつある。しかしその一方で発泡体が使用される環境は苛酷さを増す傾向にあり、より厳しい環境に耐え得る発泡体が求められるようになってきているのもまた事実である。例えば電気電子分野において発泡体は電気絶縁材料や低誘電材料として用いられるが、取り扱う情報量の増加やパフォーマンス向上等の理由から機器の大電流化が進んでおり発熱量が増加する傾向にある。そのため発泡体には耐熱性や安全を保障するための難燃性が強く求められる。また自動車分野においてはバンパーや構造部材として発泡体が利用されているが、今後更なる軽量化を目指すためにエンジンやモーター周りにも使用可能な耐熱性や耐薬品性に優れた発泡体の開発が必要である。このような背景から当社ではポリフェニレンサルファイド(PPS)樹脂の発泡検

討を行なっている²⁾。

MCPPSは東レ(株)が保有するPPS樹脂製造技術と当社が保有するMCPプロセス(バッチ法)の融合により開発を進めてきた発泡体で、PPS樹脂が有する耐熱性や難燃性、耐薬品性といった特長を引き継いでいる。今回MCPPSの更なる高機能化を目的に高発泡倍率化の検討を行なうことにした。高発泡倍率化が実現できればこれまでのMCPPSの特長に加え軽量性や断熱性、低誘電特性を付与することが可能となり、近年の多様なニーズに幅広く対応できるものとの期待がある。本報告ではMCPプロセスを用いたPPS樹脂のMCP化について説明する。またMCPプロセスを利用した高発泡倍率化の手法について述べ、高発泡倍率MCPPSの物性をいくつか紹介する。

2. MCPPSとは

2.1 MCPプロセス

MCPプロセスは、図1に示すような2つの工程で構成される樹脂発泡法である³⁾。

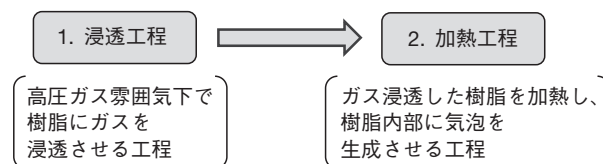


図1 MCPプロセスによる樹脂の発泡手順
Microcellular foaming process.

^{*} 研究開発本部 高分子技術研究所

第1工程は発泡剤となる不活性ガス（炭酸ガス）を高压下で樹脂シートに浸透させる工程である。重量 M の樹脂に対して ΔM のガスが浸透した場合、浸透量 w を次式により定義する。

$$w = \frac{\Delta M}{M} \times 100 \quad (1)$$

浸透量は浸透開始直後から時間と共に増加するが、ある一定時間経過するとそれ以上ガスが入らない飽和状態に達する。マクロに見れば飽和状態はガスが樹脂中に一様分散した平衡状態であり、均一に樹脂を発泡させる目的においてはこの状態を目指して浸透を行なうのが一般的である。飽和するまでの時間は樹脂の種類やシート厚みによって異なるが、特に結晶状態にある樹脂に関しては結晶化による樹脂の自由体積の減少やガスの拡散を阻害する効果のためにガスが入りにくい傾向にある。したがってPPS樹脂のような結晶性樹脂にガスを十分浸透させるためには浸透前のシートの結晶化度を十分に下げおく必要がある。低結晶化度のPPSシートを得る方法としては押出成形機や射出成形機等で溶融樹脂をシート化する際に急冷するのが一般的である。

続く第2工程はガスが浸透した樹脂を高压容器から取り出して常圧下で加熱を行う工程である。樹脂シート内部のガスは急激な加熱によって熱力学的に不安定な状態となる。実際に気泡が生成されるのは系の温度が樹脂のガラス転移点(T_g)近傍に達した時であると考えられている。ただし樹脂は浸透したガスによって可塑化されているため T_g が低下した状態にある⁴⁾。降下の割合は浸透量とともに大きくなることから仕上がりの良い発泡体を得るにはそのときの浸透量に見合った適切な加熱温度を選択する必要がある。発泡体を特徴付ける基本的な量には元の樹脂の密度 ρ_0 と発泡後の見かけ密度 ρ_f の比として与えられる発泡倍率

$$a = \frac{\rho_0}{\rho_f} \times 100 \quad (2)$$

や気泡径、次式で定義される気泡核数 n がある。

$$n = aN^{3/2} \quad (3)$$

ただし N は発泡体の断面観察から求まる単位面積当たりの気泡数であり、(3)式においてはこれを $3/2$ 乗することで単位体積当たりの気泡数に換算している。一般にMCPに含まれる 1 cm^3 当たりの気泡核数は 10^9 個のオーダーであり、この数値からもMCPプロセスで作られる発泡体の気泡数の多さを読み取ることができる。

2.2 PPS樹脂の発泡挙動

PPS樹脂は図2に示したように硫黄とベンゼン環の繰り返し構造を有する結晶性の熱可塑性樹脂である。

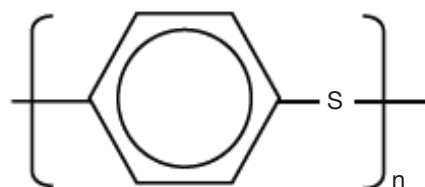


図2 PPS樹脂の化学構造式
Polyphenylene sulfide.

表1にPPS樹脂とPET樹脂との特性を比較する。

表1 PET樹脂とPPS樹脂の特性比較
Comparison between PET and PPS.

項目	単位	PET	PPS
密度	kg/m ³	1410	1340
融点	℃	251	278
難燃性 (UL-94)	—	HB	V-0
酸素指数	—	20	50
比誘電率	—	3.3	3.5
曲げ弾性率	GPa	2.3	3.9
曲げ強さ	MPa	80	140
吸水率	%	0.8	0.02
ガラス転移温度	℃	77	90
熱変形温度 (1.8 MPa)	℃	67	105

PPS樹脂はPET樹脂に比べて耐熱性や難燃性、耐薬品性のほか絶縁破壊特性、機械的強度に優れることから電気電子部品や自動車部品、化学機器部品などの材料として広く利用されている。以下PPS樹脂のMCP化挙動について説明する。

本実験では押出成形を行なった厚み0.3 mm、結晶化度 $\chi_c = 10\%$ のシートを使用した。なおここでの結晶化度の値は示差走査熱量計(DSC)を用いて測定した結晶化に起因する発熱ピーク Q_c と結晶融解に起因する吸熱ピーク Q_m から

$$\chi_c = (Q_m - Q_c) \times 100 / Q_{100} \quad (4)$$

により定義したものである。ただし測定の昇温速度は $10^\circ\text{C} / \text{min}$ で行ない、PPSが100%結晶化した場合の融解熱量を $Q_{100} = 146.2 \text{ J/g}$ として計算している⁵⁾。

図3は5.0 MPaの炭酸ガス雰囲気におけるPPSシートのガス浸透曲線であり、樹脂中のガス量変化を調べたものである。

この図より結晶化度が高い $\chi_c = 27\%$ のシートにはガスが浸透しにくいことが分かる。またこのような結晶化度が高いシートにガスを浸透させても加熱発泡時に結晶が気泡成長を妨げるためほとんど発泡しない。今回の実験で結晶化度10%の低結晶化シートを用いたのはこうした理由によるものである。

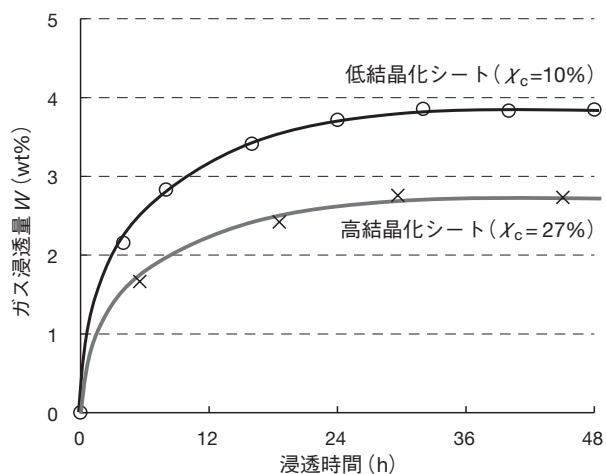


図3 PPS樹脂シートのガス浸透曲線
Saturation curve of PPS/CO₂ system.

ガスが飽和に達したPPS樹脂シートを加熱することによりマイクロ気泡を有するPPS樹脂発泡シート(MCPPS)が得られる。飽和浸透量に達した結晶化度10%のシートに対し加熱温度を100～200℃(加熱時間60秒間)の範囲で変化させて発泡倍率と結晶化度の関係を調べた結果を図4に示す。

図4から加熱温度100～120℃の範囲において発泡倍率は加熱温度と共に上昇し、120℃で最大倍率5.4倍に達することが分かる。また加熱温度を120℃より上げても発泡倍率は低下してしまい、発泡倍率は5倍前後に留まっている。このように120℃を境にして発泡倍率が低下したのはPPS樹脂の結晶化温度が125℃近傍に存在することと関係している。すなわち加熱温度が120℃以下の場合にはシートの結晶化は誘発されず、温

度に応じて気泡成長が促され発泡倍率が上昇する。一方120℃よりも加熱温度が高くなると発泡と同時に結晶化が進み樹脂の分子鎖が折りたたまれて収縮することに加え、結晶化によって気泡成長が阻害される。こうした理由から120℃を超えた高温領域において発泡倍率の低下が生じるものと考えられる。

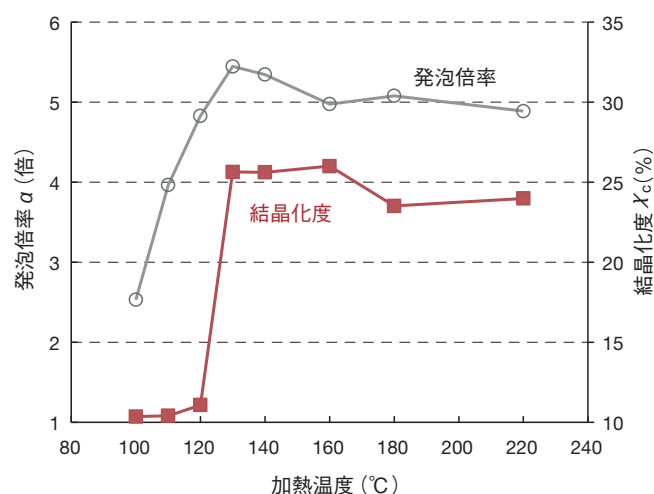


図4 加熱温度に対する発泡倍率、結晶化度の関係
Relation between foaming temperature and expansion ratio or crystallinity.

最後に走査型電子顕微鏡(SEM)観察したMCPPSの気泡構造と平均気泡径、気泡核数のデータを表2に示す。加熱温度によって若干のばらつきはあるものの、平均気泡径10 μm前後、気泡核数10⁹個/cm³であり、MCPの条件を満たす発泡体が得られていることが分かる。

表2 MCPPSの気泡の様子
Cell morphologies of MCPPS.

加熱温度(°C)	100	120	140	180
SEM 写真				
平均気泡径(μm)	7.0	10.2	12.0	9.0
気泡核数(個/cm ³)	1.7×10 ⁹	5.4×10 ⁸	5.8×10 ⁸	9.6×10 ⁸

3. 高発泡倍率MCPPSの開発

3.1 2段発泡法を利用したMCPの高発泡倍率化

前章ではMCPプロセスが気泡の微細化に優れた発泡法であり、PPS樹脂に対しても有効であることを説明した。気泡の微細化に関する研究はナノ化制御を含め今でも多くの研究が為されており、機械強度の向上や超断熱性の発現、発泡体の透明化などに期待が寄せられている。

一方発泡体の研究におけるもう1つの方向性として高発泡倍率化が挙げられる。特にMCPプロセスで作られる発泡体はそ

の厚みが1 mm前後と薄肉であることが特長であり、こうした発泡体に断熱性を付与するためには高発泡倍率化は重要な課題となる。しかしながらMCPプロセスで作られる発泡体の倍率は通常高々5～6倍程度であり、MCPPSもこの範囲に含まれている。したがって更なる高倍率化を目指すためには新たな工夫が必要となる。そこでPPS樹脂に対してMCPプロセスを2回行う2段発泡法による高発泡倍率化の開発に取り組んだ。

2段発泡法の概要を図5に示す。1段目の発泡については図1に示したMCPプロセスそのものであり、1段目で得られたMCPPSに対してもう一度MCPプロセスを行なって高発泡倍

率化を実現しようという取り組みである。次の節ではPPS樹脂に2段発泡法を適用した場合の結果について紹介する。

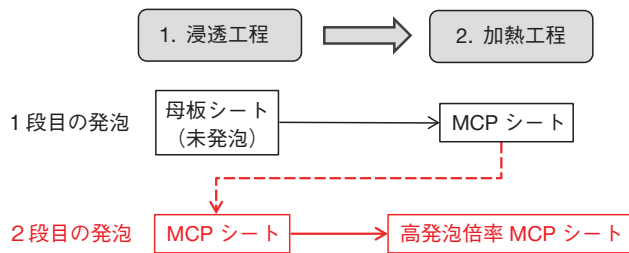


図5 MCPプロセスを利用した2段発泡法
Two steps foaming process used MCP process.

3.2 MCPPSの2段発泡挙動

1段目の発泡挙動については2.2節ですでに触れているのでここでは特に2段目の発泡挙動にのみ注目して説明を続ける。2段目における発泡挙動は1段目に作製したMCPPSの発泡状態に依存する可能性がある。そこで表3に示した発泡倍率の異なる2種のMCPPSそれぞれに対して2段目となるMCPプロセスを実施した。

表3 2段目の発泡挙動を調査するために用意したMCPPSシート
MCPPS sheet for the examination of the foaming behavior in the second process.

母板厚み (mm)	倍率 (倍)	平均気泡径 (μm)	気泡核数 (個/ cm^3)
0.3	2.0	6.5	1.7×10^9
	4.5	7.7	1.8×10^9

5.0 MPaの炭酸ガス雰囲気中でガス飽和に達したMCPPSシートを常圧下で90～200℃の範囲で加熱を行なった。得られた高倍率発泡体の発泡倍率を図6に示す。2.0倍発泡品から

は10～13倍の発泡体が、4.0倍発泡品からは14～36倍の発泡体がそれぞれ得られる結果となった。

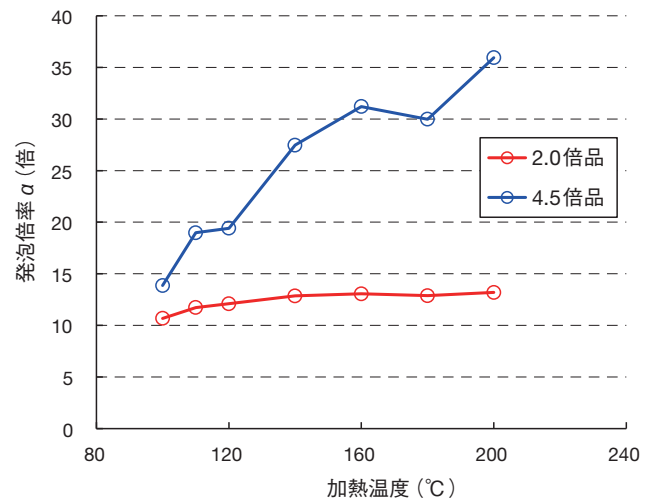


図6 2段目の発泡挙動
Foaming behavior in the second process.

以上のことから2段発泡法をPPS樹脂に適用することによって10～36倍という広い範囲で高倍化できることが明らかとなった。

以上に2段目の発泡挙動を紹介したが、最後に高発泡倍率化したMCPPSの発泡状態を表4にまとめた。気泡径に関しては2.0倍発泡品を2段発泡させて得られた10～13倍MCPPSで20 μm 未満、4.0倍発泡品を2段発泡させて得られた15～36倍MCPPSで40 μm 未満という結果となった。また気泡核数については倍率によって大きな差は見られず、およそ $10^8 \sim 10^9$ 個/ cm^3 のオーダーであった。この値は2段発泡前のMCPPS(表3)の気泡核数とほぼ一致している。すなわち2段発泡によって新たな気泡は生成されておらず、1段目の気泡がそのまま成長して高倍率化したことを意味している。

表4 2段発泡法により得られた高発泡倍率MCPPS
High expansion PPS foams obtained by the two steps foaming process.

1 段目の発泡倍率	2.0 倍		4.5 倍		
加熱温度(°C)	100	200	110	160	200
SEM 写真					
平均気泡径(μm)	10.7	13.2	29.5	32.0	33.0
気泡核数(個/ cm^3)	6.7×10^8	7.6×10^8	1.9×10^8	2.3×10^8	3.1×10^8

4 高発泡倍率MCPPSの特長

前節ではPPS樹脂に2回MCPプロセスを施すことによって高発泡倍率(10～36倍)のMCPPSが得られることを説明した。この節ではその特長について紹介する。

4.1 難燃性

PPS樹脂の優れた特長のひとつがこの難燃性である。難燃性評価のひとつにUL94規格による垂直燃焼試験があり、1段のMCPプロセスによる6倍以下のMCPPSは難燃レベルV-0を満たしている。そこで0.9 mm厚みのPPS樹脂シートを2段発泡させて得られた高発泡倍率MCPPSに対して同規格の燃焼試験を実施した。結果いずれのシートにおいても表5にまとめた通りUL94V-0の基準を満たす結果となった。一般に発泡体はその倍率が高くなるほど樹脂中の酸素量が多くなるため燃焼試験に対して不利になることが知られているが、MCPPSではそのようなことはなくPPS樹脂の高い難燃性を引き継いだ発泡体であることが明らかになった。

表5 燃焼試験を実施したサンプルとその結果
Results of flammability test for high expansion PPS foams.

発泡倍率	(倍)	10	20	30
シート厚み	(mm)	1.8	2.2	2.6
難燃性	UL94	V-0	V-0	V-0

4.2 耐熱性

高発泡倍率MCPPSの耐熱性を加熱寸法安定性により評価した。厚み0.3 mmのPPS樹脂シートから2段発泡法により得られた発泡倍率30倍のMCPPSを80～200℃に設定した恒温槽内に1時間入れ、試験前後の寸法変化から熱収縮率を算出した。図7にシートのMD(押出成形時における樹脂の流れ方向)とTD(MDに対して垂直な方向)、厚み方向のそれぞれに対する熱収縮率を示す。これより200℃という高温領域においても収縮率は1%未満に抑えられていることが分かった。

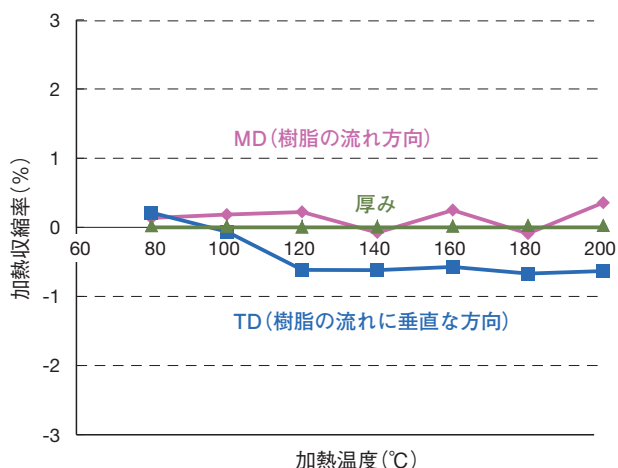


図7 高発泡倍率MCPPSの加熱寸法収縮
Heating dimensional shrinkage of high expansion PPS foams.

4.3 断熱性

発泡体を高倍化するメリットとして樹脂中の空気成分が増加することによる断熱性向上がある。そこで高発泡倍率MCPPSの熱伝導率を熱線法により評価した。図8は京都電子製の迅速熱伝導率計QTM-500で測定した23℃雰囲気におけるMCPPSの熱伝導率である。これより発泡倍率が10倍を超えると熱伝導率0.05 W/mKを下回ることが分かる。また今回得られた最高倍率である36倍発泡品の熱伝導率は0.0382 W/mKであった。これは断熱材として良く知られるポリエチレン発泡体に匹敵する値である。

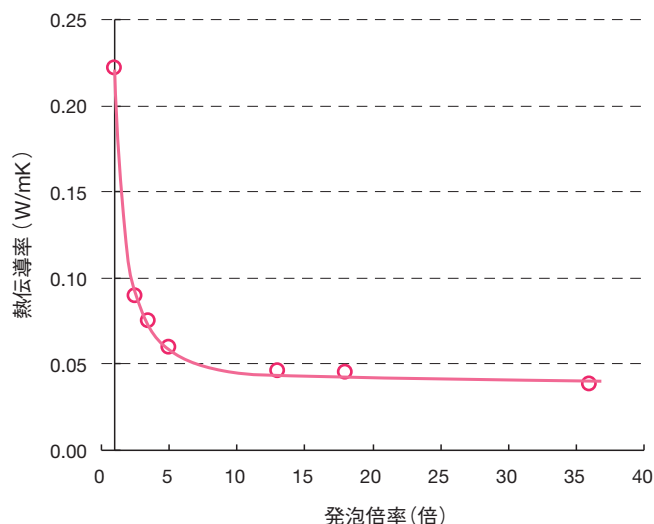


図8 高発泡倍率MCPPSの熱伝導率
Thermal conductivities of high expansion PPS foams.

4.4 圧縮性と復元性

高発泡倍率化したMCPPSを手にとってすぐに気付くことはその柔らかさである。一般に低発泡倍率(6倍以下)の熱可塑性樹脂発泡体は硬く、指の力でシートを圧縮することは困難である。これに対して発泡倍率が10倍を超えたMCPPSについては非常に柔らかく、簡単に指で潰すことが可能である。また発泡体を一旦圧縮してもある程度の復元性を有する事実も興味深い。

図9は島津社製のAUTOGRAPH (AGS-X)を用いて測定したMCPPSの最大圧縮応力と圧縮復元率である。ここで圧縮速度は300秒後に50%圧縮となる条件で行っており、圧縮試験前のシート厚み t_0 と圧縮応力開放から1時間後のシート厚み t から次式によって圧縮復元率 γ を求めた。

$$\gamma = \frac{t - \frac{t_0}{2}}{t_0 - \frac{t_0}{2}} \times 100 \quad (5)$$

表4や表5のSEM写真で示したようにMCPPSは高発泡倍率化しても独立気泡構造を有する。そのため気泡内の空気を持つ弾性力によって発泡体に復元性が発現している。このように高発泡倍率MCPPSからは圧縮性と復元性を併せ持つスポンジのような印象を感じることができる。

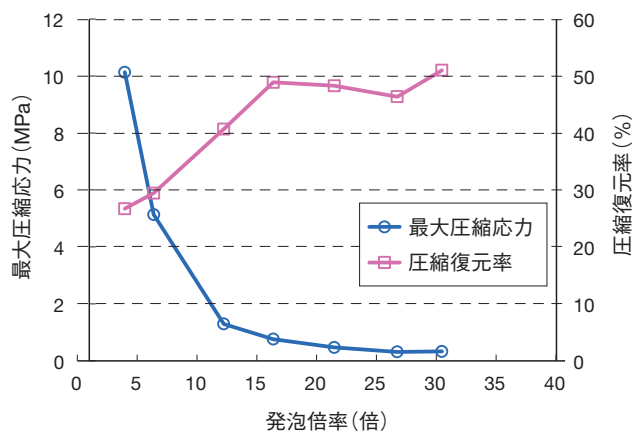


図9 高発泡倍率 MCPPS の圧縮復元性
Compression resilience property of high expansion PPS foams.

5. おわりに

本報告書では当社が進めているポリフェニレンサルファイド樹脂のマイクロ発泡体 (MCPPS) の開発状況について紹介を行った。これまで MCP プロセスと呼ばれる樹脂発泡法を利用して PPS 樹脂の発泡検討を行ってきたが、MCP プロセスを2回行なう2段発泡法を採用することでこれまでの倍率を大きく上回る 10 ～ 36 倍の MCPPS を実現することに成功した。

また高倍率 MCPPS に関しては

- ・ PPS 樹脂の高い難燃性 (UL94 V-0) を引き継いでいること
- ・ 倍率 30 倍の高倍率品であっても 200℃ の高温雰囲気下における熱収縮率が 1% 未満であること
- ・ 最大倍率 36 倍品について熱伝導率が 0.04 W/mK (常温) を下回る結果が得られたこと
- ・ 高倍品は非常に柔らかく、簡単に指で潰すことができることに加えある程度の復元性を有すること

など興味深い結果が得られた。今後は実際の用途を見据えながら高発泡倍率品の特性を調査すると共に、更なる高機能化を目指すための設計に役立てたいと考えている。

なお、今回紹介した内容はラボスケールでの結果に基づいているが、早期の量産化を目指して開発を進めている。

参考文献

- 1) 株本昭, 伊藤正康, 中山清, 岡田光範, 吉田尚樹: 成形加工 '06 (2006), xxxi.
- 2) 伊藤正康, 株本昭: 古河電工時報 第 125 号 (2010).
- 3) J. E. Martini: M. Thesis in Mechanical Engineering, M. I. T., January, (1981).
- 4) T. S. Chow: Macromolecules, 13 (1980), 362.
- 5) E. Maemura et al.: Polymer Eng. Sci., 29 (1989), 140.