

# ポリフェニレンサルファイド樹脂のマイクロ発泡挙動

## Microcellular Foaming Behavior of Polyphenylene Sulfide

伊藤 正康\*  
Masayasu Itoh

株本 昭\*2  
Akira Kabumoto

**概要** マイクロセルラープラスチックは、10  $\mu\text{m}$ 以下の気泡径を多数有する発泡体を指す。この発泡体は、機械特性(特に衝撃吸収特性)を損ねることなく軽量化、材料の低減が図れることが特長の1つである。最近では、新たな特性である優れた光学特性(反射特性)や音響特性を生かし、広告用電飾看板や、スピーカ用振動板など、新たな商品へ展開されている。マイクロセルラープラスチックを作製するMCPプロセスは、1981年に米国のMIT機械工学科Suh教授らによって提案されたもので、各種プラスチック材料で検討が行われてきた。本研究では、しゅう動性・耐熱性に優れたポリフェニレンサルファイド樹脂(PPS)のマイクロ発泡挙動を検討した。PPSのマイクロ発泡挙動は、PPSの結晶化と関連し、特に結晶化温度以上で発泡させた場合、10  $\mu\text{m}$ 程度の気泡とサブミクロンオーダーの微細気泡が混在する発泡体となることが分かった。軽量、高耐熱性が要求される用途への展開が期待される。

### 1. はじめに

マイクロセルラープラスチック(microcellular plastics: MCP)は、気泡径が10  $\mu\text{m}$ 以下、気泡密度 $10^9 \sim 10^{15}$ 個/ $\text{cm}^3$ 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<sup>1)</sup>。

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図られ、更に材料の低減につながる点が当初から考えられていた特長の1つである<sup>2~4)</sup>。機械特性以外にも熱特性や電気特性<sup>5)</sup>、また筆者らが検討してきた光学特性<sup>6)</sup>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。

また、米国のTrexel社が超臨界状態の炭酸ガスを用いた押出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進めており、実用化に向けた開発研究が盛んになってきている。

MCPプロセスを用いた微細発泡挙動には、微細化に影響を与える因子に関する様々な研究報告がされている<sup>6~10)</sup>。更に、結晶性ポリマーの場合、ポリマーの結晶化と微細化について、興味深い結果が報告されている<sup>6)</sup>、<sup>11)</sup>。

本研究では、結晶性ポリマーの1つであり、しゅう動性・耐熱性に優れたポリフェニレンサルファイド樹脂(PPS)を取り上げ、PPSの結晶化がマイクロ発泡挙動に及ぼす影響について検討を行った。

### 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<sup>12)</sup>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<sup>13)</sup>は、ガス浸透を室温で行うことが特長である。具体的には、まず室温にて固体の樹脂シートに発泡剤として高圧力の不活性ガス(窒素ガスあるいは炭酸ガス)を浸透させる。そのために、樹脂シートを高圧の不活性ガス中でガスの飽和溶解量に達するまで静置し十分に溶解させる。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。この時、固体の樹脂シートに溶解しているガスは過飽和状態になり、この時

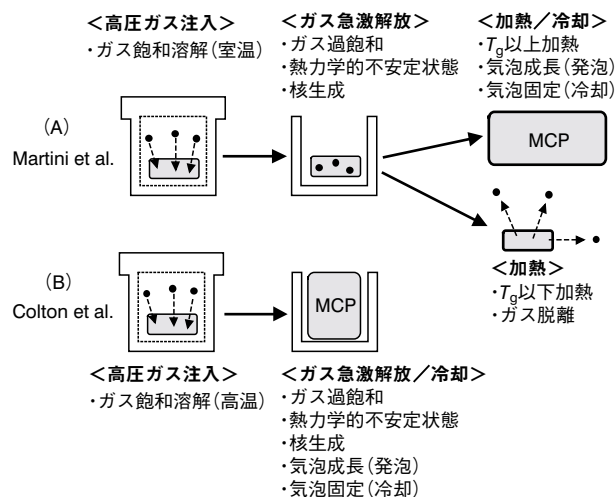


図1 MCPプロセス  
Process for microcellular foaming.

\* 研究開発本部 環境エネルギー研究所

\*2 エネルギー産業機材カンパニー 産業機材事業部 発泡製品部

シートは熱力学的に非常に不安定な状態となる。この状態のシートを加熱するとガラス転移温度 ( $T_g$ ) を超えたところで気泡核が生成する。その後、設定された温度 (発泡温度) に応じて気泡が成長し、冷却することにより微細気泡が得られる。ただし、溶解されたガスにより樹脂の可塑化が誘起されるため、本来樹脂が持っている  $T_g$  より低下する。よって、実際核生成が起こるのはガスが溶解した状態での  $T_g$  を超えた温度に達した時となる。この可塑化現象は、ガスの溶解量が高いほど、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ている<sup>14)</sup>。

一方、Bプロセス<sup>15)</sup>は、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压設備を繰り返し加温/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。

本報告では、上記に記載したA法を用いて検討を行った。

### 3. 実験

#### 3.1 試料

図2に、今回使用したPPSシートの詳細を示す。使用したPPSシートは、厚み0.2 mm、密度1.31 g/cm<sup>3</sup>、結晶化度約11%の低結晶化度タイプを用いた。

#### 3.2 実験手順

実験は、図1に示したAプロセスにて行った。具体的には、サンプルを高压容器内に仕込み、室温にて炭酸ガス加圧下で一定時間静置し、PPS中に炭酸ガスを浸透させる。一定時間後圧力を開放、大気圧中に取り出したサンプルを一定温度の熱風炉にて加熱・発泡させることにより発泡体を作製した。

#### 3.3 発泡体の評価方法

実験により得られた発泡体について、以下の評価を行った。

##### 3.3.1 ガス浸透量

ガス浸透量は、高压容器に仕込む前のサンプル重量 ( $W_0$ )、及び高压容器で一定時間加圧静置後、圧力を開放し取り出した直後のサンプル重量 ( $W_1$ ) を電子天秤にて測定し、以下の計算式により求めた。

$$\text{ガス浸透量 (\%)} = \frac{(W_1 - W_0)}{W_0} \times 100$$

##### 3.3.2 発泡倍率

発泡倍率は、水置換法により発泡体の密度 ( $\rho_f$ ) を求め、無発泡シートの密度 ( $\rho_0$ : 1.31g/cm<sup>3</sup>) から、以下の計算式により求めた。

$$\text{発泡倍率 (倍)} = \frac{\rho_0}{\rho_f}$$

##### 3.3.3 セルモルフォロジー

得られた発泡体のセルモルフォロジーは、発泡体を液体窒素中で割った断面を走査電子顕微鏡 (SEM) にて観察した。

##### 3.3.4 結晶化度

結晶化度は、示差走査熱量計 (DSC) を用いて結晶化に起因する発熱ピーク及び結晶融解に起因する吸熱ピークを測定 (昇温速度: 10°C/min)、以下の計算式により求めた。なお、PPSの100%結晶融解吸熱ピーク熱量は146.2 J/g<sup>16)</sup>を用いた。

$$\text{結晶化度 (\%)} = \frac{(\text{結晶融解に伴う吸熱ピーク熱量}) - (\text{結晶生成に伴う発熱ピーク熱量})}{100\% \text{結晶融解吸熱ピーク熱量 (146.2 J/g)}} \times 100$$

## 4. 実験結果

### 4.1 PPSマイクロ発泡挙動の基本検討

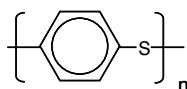
#### 4.1.1 ガス浸透挙動

図3にPPS/CO<sub>2</sub>系のガス浸透曲線を示す。ガス浸透圧力は、2.0, 4.0, 6.5 MPaの3水準で行った。この結果よりガス浸透量は、浸透時間の経過とともに単調な増加を示した後、浸透圧力によらず約20~30 h程度で飽和値に達していることが分かる。ガス浸透圧力と飽和ガス濃度の関係として整理した結果を図4に示す。図4より、飽和ガス濃度はガス浸透圧力に対して比例関係にあり、ヘンリー則に従うことが分かる。以上の結果を踏まえ、以降の実験はガス浸透圧力として6.5 MPa、ガス浸透時間として充分ガス浸透が飽和に達する48 hに固定して検討を行った。

#### 4.1.2 発泡挙動

図5に発泡倍率の発泡時間依存性を、発泡温度をパラメータとして示す。発泡温度は、373 K, 473 Kの2水準で行った。この図より、いずれの発泡温度でも、発泡は60 s以内に完結して

- ポリフェニレンサルファイド (PPS)



- 使用サンプルシート

- 結晶化度: 約11%<sup>16)</sup>
- PPSの100%結晶融解吸熱ピーク熱量: 146.2 J/g
- 厚み: 0.2 mm
- 密度: 1.31 g/cm<sup>3</sup>

図2 ポリフェニレンサルファイド樹脂  
Polyphenylene sulfide.

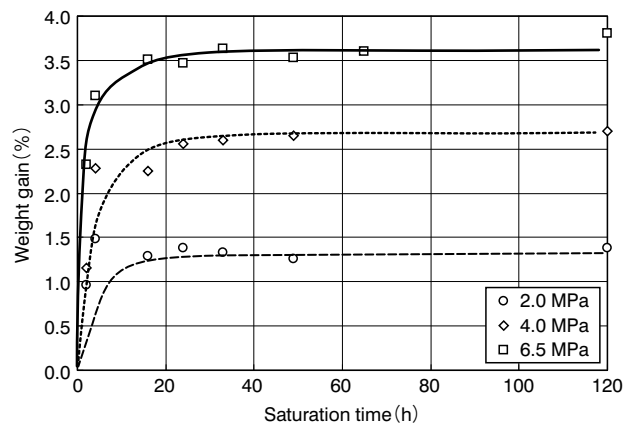


図3 PPS/CO<sub>2</sub>系のガス浸透曲線  
Weight gain for PPS as a function of saturation time.

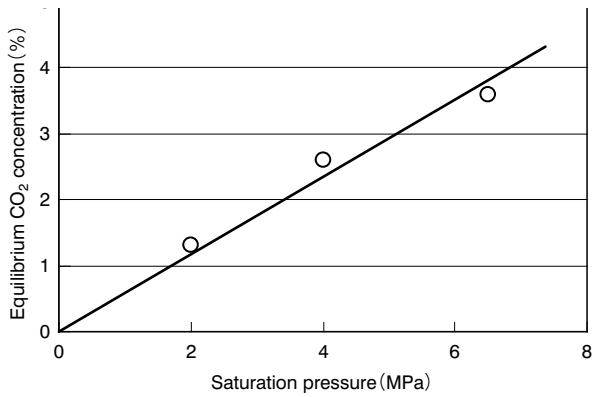


図4 ガス浸透量の浸透圧力依存性  
Equilibrium CO<sub>2</sub> concentration as a function of saturation pressure.

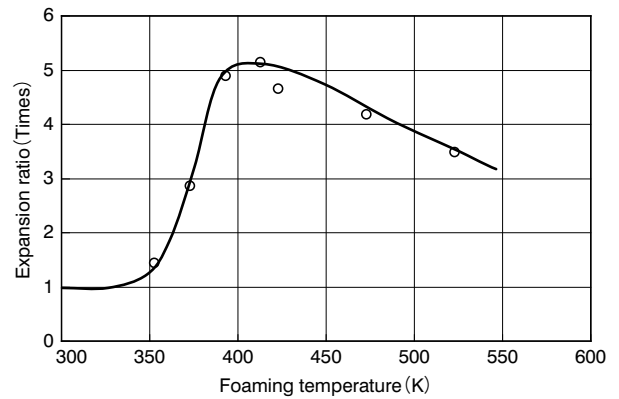


図6 発泡温度による発泡倍率変化  
Expansion ratio for PPS as a function of foaming temperature.

いることが分かる。続いて、この結果を基に発泡時間を60 sに固定して、発泡倍率の発泡温度依存性を検討した結果を図6に示す。この結果より、発泡倍率は発泡温度の上昇に従い一旦増加するものの、発泡温度が410 K近傍を境に減少していることが観察される。

そこで、各発泡温度におけるセルモルフォロジーの変化を観察した。図7に各発泡温度におけるPPS発泡体の断面SEM写真を示す。この結果を見ると、発泡温度が低い場合は、気泡径が数~10 μm程度の単一な気泡径を有する発泡体を得られているのに対して、発泡温度が高くなり、393 K以上になると、約10 μmの気泡の周りにオーダの異なるサブミクロンオーダの微細気泡が生成し、2つの異なるサイズの気泡径を持つセルモルフォロジーとなっていることが分かる。更に、発泡温度が

高くなるにつれて、サブミクロンオーダの微細気泡の発生量が増加している。

セルモルフォロジーの変化を理解するために、得られた発泡体の結晶化度をDSCにて測定した。その結果を、図8に併記する。この結果、単一のサイズを持つ気泡径から、2つの異なるサイズの気泡径へとセルモルフォロジーが変化するところで、発泡体の結晶化度が高くなっていることが分かる。

### 5. 考察

実験結果より、発泡挙動とPPSの結晶化には、何らかの関係があることが示唆されている。そこで、PPSの結晶化挙動とセルモルフォロジーの関係を調べた。

図8にガス浸透に伴う結晶化度変化を示す。図8に示したよ

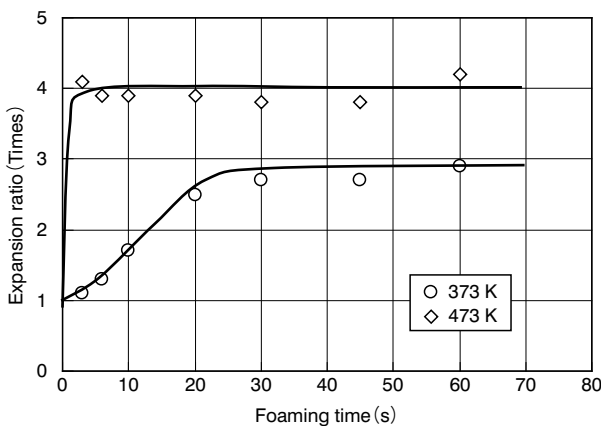


図5 発泡倍率の発泡時間依存性  
Expansion ratio for PPS as a function of foaming time.

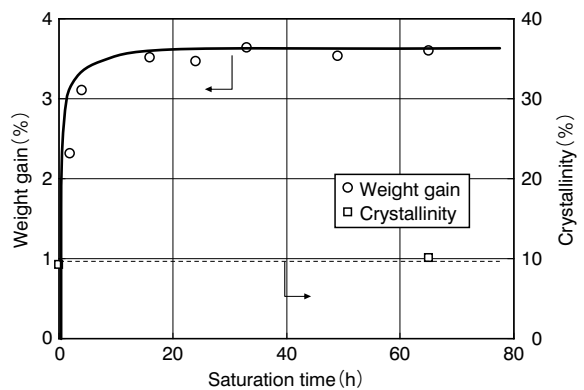
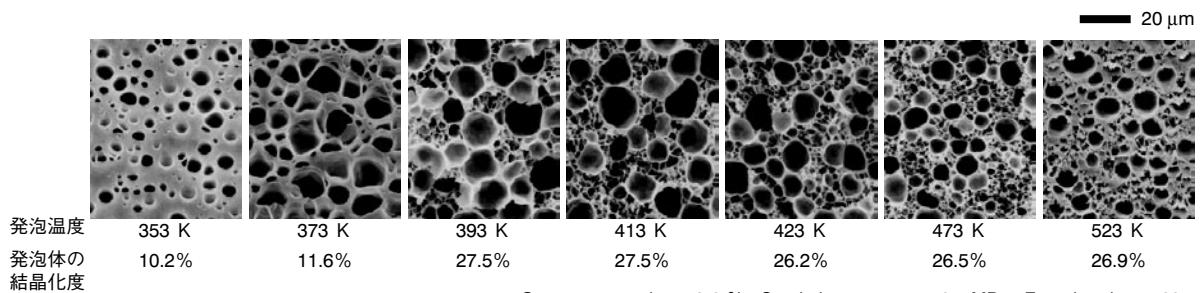


図8 ガス浸透に伴う結晶化度変化  
Effect of gas saturation time on the change in crystallinity of PPS sheet.

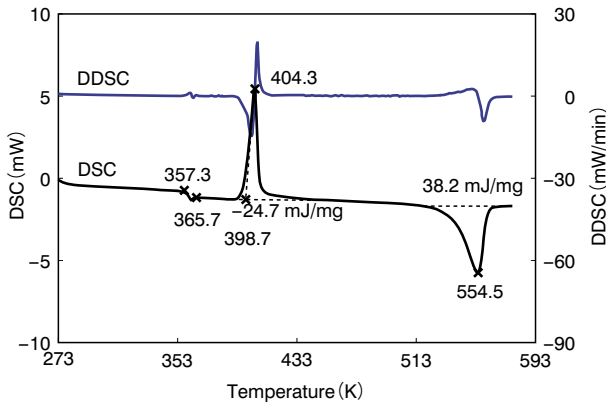


Gas concentration : 3.6 %, Saturation pressure : 6.5 MPa, Foaming time : 60 s

図7 発泡温度の違いによる発泡状況の変化  
Dependence of PPS cell morphology on foaming temperature.

うに、PETと異なり<sup>6)</sup>、PPSの場合ガス浸透時に炭酸ガスにより誘起される結晶化は起こらないことが分かる。続いて、**図9**にPPS原反のDSC曲線を示す。**図9**より、PPSは約120℃で熱による結晶化が開始することが分かる。

以上の結果より、**図7**に示したセルモルフォロジー変化は、発泡時の加熱により誘起されたPPSの結晶化が影響していると考えられる。そこで、更に詳細な検討を行った。

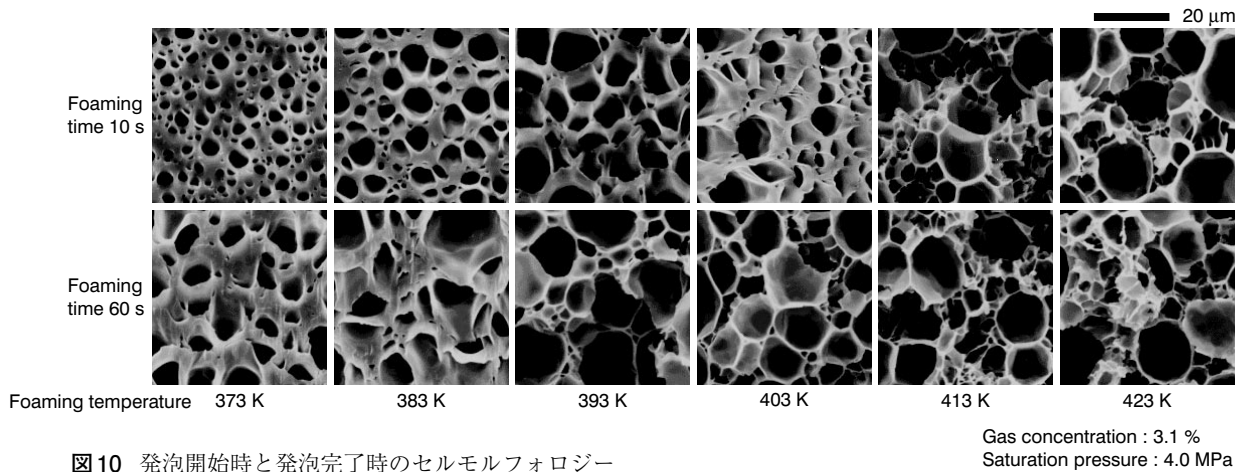


**図9** PPS原反の結晶化温度 (DSC)  
DSC chart for as-received PPS sheet.

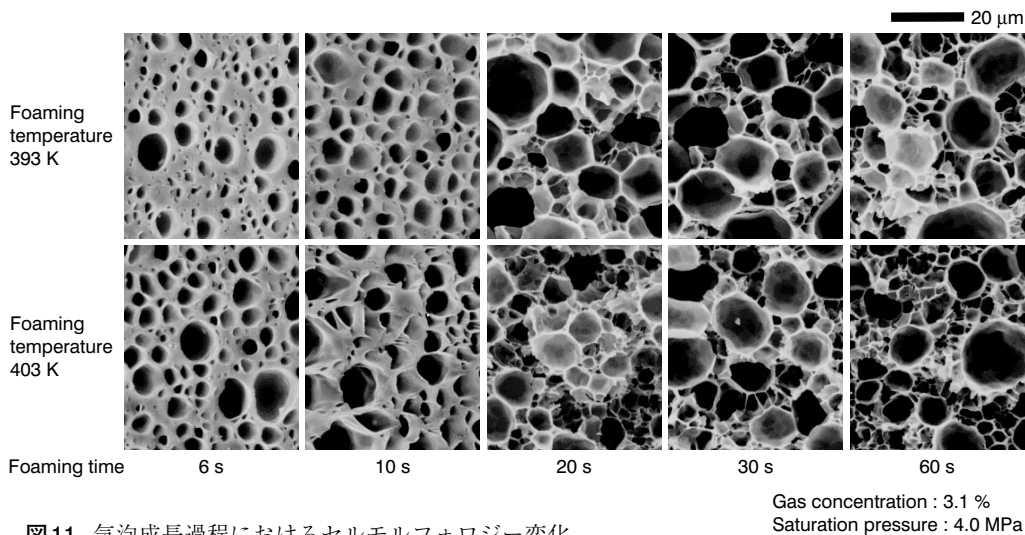
### 5.1 発泡過程でのセルモルフォロジー変化

**図10**に発泡初期と発泡完了時のセルモルフォロジーの変化を、発泡温度をパラメータとして観察した結果を示す。この実験では、セルモルフォロジーの変化をより確実に観察するために、ガス浸透圧力を4.0 MPaとし、発泡前のガス濃度を低くして行った。また、発泡初期のサンプルは、ガス浸透後のサンプルを10 s加熱した後、急冷し、気泡成長を途中で停止させたサンプルを用いた。この結果より、373 K, 383 Kでは、発泡初期、発泡完了時とも2次的なサブミクロンの微細気泡は発生していないのに対して、393 K以上の温度で発泡させると成長過程で2次的なサブミクロンオーダーの微細気泡が発生していることが分かる。また、423 Kでは10 sの発泡時間で既に2次的な気泡が発生していることが分かる。

そこで、発泡温度を393 K, 403 Kに絞り、気泡の成長過程をより詳細に確認した。**図11**に発泡時間を6 sから60 sまで変えた時のそれぞれのセルモルフォロジー変化を示す。各サンプルは、前の実験と同様、各発泡時間加熱した後、急冷して作製した。この結果より、393 K, 403 K, どちらの温度で発泡させた結果も、気泡の成長過程で2次的な微細気泡が発生していることが分かる。また、393 Kで発泡させた発泡体に比べ、403 Kで発泡させた方が、より短時間で2次的な微細気泡が発生していることが分かる。



**図10** 発泡開始時と発泡完了時のセルモルフォロジー  
Cell morphology in the initiation and completion of foaming process at various foaming temperatures.



**図11** 気泡成長過程におけるセルモルフォロジー変化  
Cell morphology changes during the foam growth process at various foaming times.

### 5.2 セルモルフォロジー変化と結晶化度変化の関係

以上の実験結果より、気泡の成長過程で二次的な微細気泡が発生していることが分かった。また、図7の結果より、この二次的な微細気泡の発生は結晶化に基づくものであることが示唆されている。そこで、この現象をより詳細に確認するため、図11で示した発泡時間を変えた発泡サンプルの結晶化度をDSCにて測定し、気泡成長過程での結晶化度変化を確認した。この結果を図12に示す。この結果から明らかなように、PPSは発泡過程で結晶化が誘起されており、結晶化が起こることで、二次的な微細気泡が発生していることが分かる。

更に、発泡温度を広範囲に変えて、気泡成長過程の観察と結晶化度変化を検討した結果を図13に示す。発泡温度は、PPSの結晶化温度以下(373 K)、結晶化温度近傍(393 K)、融点近傍(473 K)の3点で行った。結晶化温度以下で発泡させた場合、気泡成長過程での結晶化度変化はなく、また気泡も単一気泡になっている。一方、結晶化温度近傍で発泡させた場合、気泡成長過程で結晶化が起こり、結晶化に伴って二次的な微細気泡が発生していることが分かる。更に高温発泡させると、ごく短時間で結晶化が進行し、それに伴い短時間側から二次的な微細気泡が発生していることが確認できる。

以上の結果より、二次的な微細気泡の発生は、気泡成長過程で生成したPPSの結晶により生成したものと考えることができる。

### 5.3 PPSマイクロ発泡挙動に関する仮説

今までの結果を基に、PPSマイクロ発泡挙動に関する仮説を図14にまとめる。図14は横軸に発泡時間(気泡成長過程を模擬)、縦軸に発泡温度を表している。結晶化温度以下では、ガラス転移温度を超えた温度で気泡核が生成し、生成した気泡核の周りのガスが気泡核に拡散していくことで気泡が成長していくと考えられる。これに対して、結晶化温度以上で発泡させる

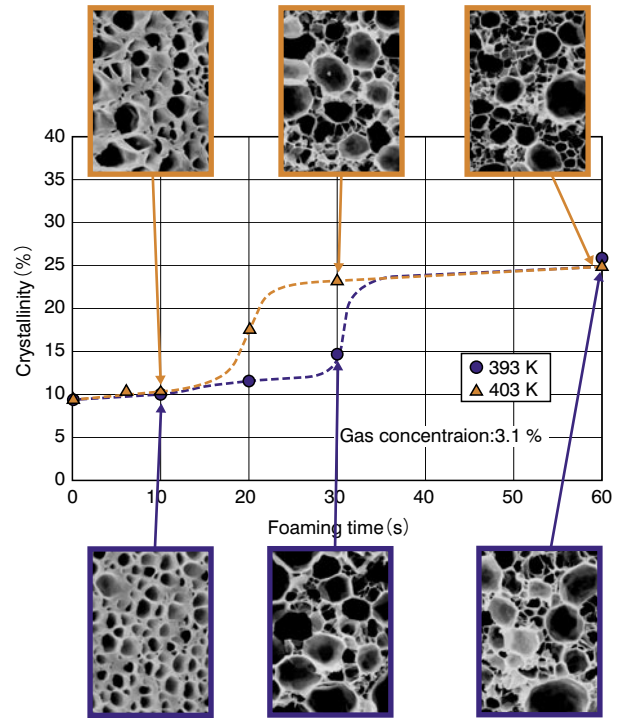


図12 結晶化度とセルモルフォロジーの相関 (I)  
Relationship between the crystallinity of PPS foam and cell morphology (I).

と、結晶化温度以下で発泡させた場合と同様、ガラス転移温度を超えたところで気泡核が生成し、その後気泡成長が進む。更に、サンプルが結晶化温度を超えると結晶化が起こり、気泡核が発生していない領域では、この結晶化による二次核生成が起こり、初めに生成した気泡は10 μm程度の気泡に、二次核生成した気泡はサブミクロンの気泡径となっていると考えられる。更に、発泡温度を高くすることで、結晶化がより早く起こるため二次核生成がより短時間で起こり、結果的により多くのサブ

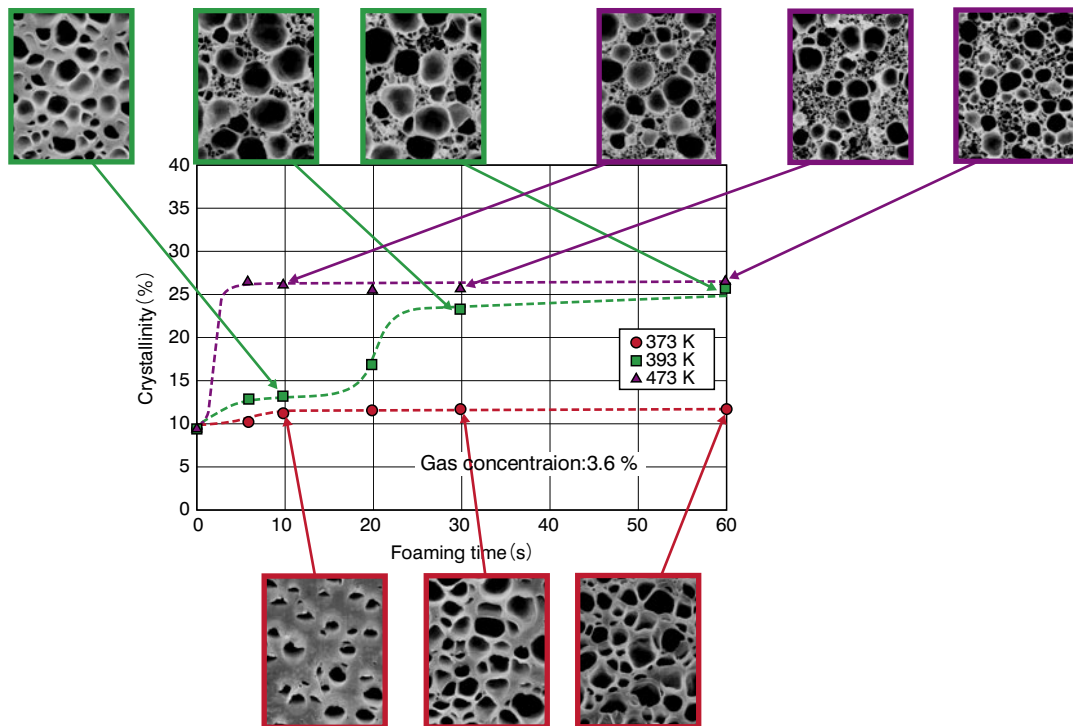
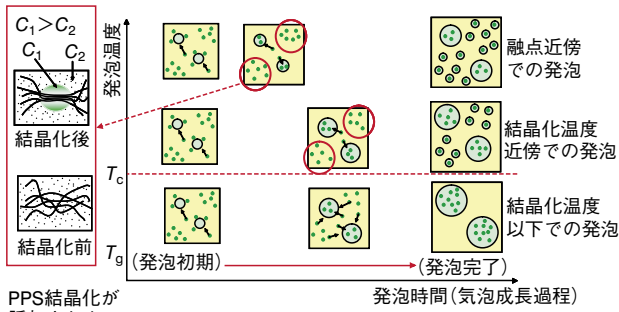


図13 結晶化度とセルモルフォロジーの相関 (II)  
Relationship between the crystallinity of PPS foam and cell morphology (II).



PPS結晶化が誘起されたことによる結晶近傍の濃度変化

図14 PPS発泡体の発泡挙動現象の仮説  
Hypothesis about microcellular foaming behavior of PPS.

ミクロンオーダーの気泡が生成すると考えられる。

また、PPSの結晶化に伴い2次核生成が起こる理由については、結晶化に伴い結晶化が起こった近傍のガスが周辺に押し出され、結果として結晶周辺のガス濃度が高くなることにより核生成が起こるのではないかと考えている。

## 6. おわりに

PPSのマイクロ発泡挙動を検討した。PPSのマイクロ発泡挙動は、結晶化温度以下での発泡挙動と結晶化温度以上での発泡挙動は異なることが観察された。特に結晶化温度以上での2次気泡の生成は、結晶化と関連していることが分かった。今回の報告は、速度論からの検討、結晶形態と気泡形状の関係などの

議論までは行っていない。これらは、今後の課題と考えており、今後より定量的な議論を進めていきたい。最終的には、本研究が超微細発泡体へつながっていくことを目指していきたいと考えている。

## 参考文献

- 1) J. E. Martini, N. P. Suh, and F. A. Waldman : U. S. Patent 4473665 (1982).
- 2) F. A. Waldman : M. Thesis in Mechanical Engineering, M. I. T., January, (1981).
- 3) V. Kumar and K. A. Seeler : SPE Technical Papers, **39** (1993), 1823.
- 4) 新保實, D. F. Baldwin and N. P. Suh : 成形加工, **6**, (1994), 863.
- 5) J. L. Hedrick, et al.: Polym. Prepr., **37** (1996), 156.
- 6) 株本昭 : 成形加工, **11** (1999), 966.
- 7) J. E. Martini : M. Thesis in Mechanical Engineering, M. I. T., January, (1981).
- 8) S. K. Goel and E. J. Beckman : Polym.Eng. Sci., **34** (1994),1137.
- 9) J. E. Weller and V. Kumar : SPE ANTEC., 55th, **2** (1997), 2037.
- 10) M. Itoh, A. Kabumoto, N. Yoshida, and M. Okada : ASME, MID-**53** (1994), 139.
- 11) 水本智裕, ほか : 成形加工シンポジア'00, B208, (2000), 211.
- 12) J. S. Colton, and N. P. Suh : Polym., Eng., Sci., **27** (1987), 485.
- 13) J. E. Martini : M. Thesis in Mechanical Engineering, M. I. T., January, (1981).
- 14) 牧野耕三 : 成形加工, **12** (2000), 99.
- 15) J. S. Colton, : Ph. D. Thesis in Mechanical Engineering, M. I. T., September (1985).
- 16) E. Maemura et al.: Polymer Eng. Sci., **29** (1989), 140.