

研究種目：基盤研究 (B)
研究期間：2007 年度 ～ 2008 年度
課題番号：19350111
研究課題名 (和文) 高分子ナノセルラーフォームの気泡核生成メカニズムと超気泡性核剤の研究開発
研究課題名 (英文) Analysis of bubble nucleation and growth mechanism and development of a high performance nucleating agent for preparing nanocellular polymer foam
研究代表者
大嶋 正裕(OHSHIMA MASAHIRO)
京都大学・大学院工学研究科・教授
研究者番号：60185254

研究成果の概要：

超臨界二酸化炭素を発泡剤として活用し、気泡密度を $10^{15}/\text{cm}^3$ 以上で、数十ナノスケールのサイズの多孔構造をもった高分子発泡材料(ナノセルラーフォーム)を創製することを目指した。気泡が作るセル構造の最小化ならびに高密度化の基本手法として、1)ブレンド高分子のモルフォロジーをテンプレート利用したナノ発泡、2)起泡能力の高い核剤の開発、3)レーザーなどの外部からのエネルギー注入による気泡核生成の制御技術の観点からのアプローチを検討した

交付額

(金額単位:円)

	直接経費	間接経費	合計
2007 年度	5,900,000	1,770,000	7,670,000
2008 年度	2,900,000	870,000	3,770,000
年度			
年度			
年度			
総計	8,800,000	2,640,000	11,440,000

研究分野:化学

科研費の分科・細目:材料化学・高分子

キーワード:ナノセルラーフォーム、発泡体、発泡成形、核生成、
超臨界二酸化炭素、相分離、マイクロセルラーフォーム、ポリマーブレンド

1. 研究開始当初の背景

1980年代、マイクロセルラーフォーム(MCF)という概念が、米国MITの機械工学科のSuhにより提案された。その概念というのは、通常のプラスチックの発泡体(数百 μm 以上の泡径)より、さらに小さい10 μm 以下の径をもつ気泡でプラスチックを発泡させることによって、樹脂製品の機械的強度を損なうことなく材料が節約できるというものであった(Colton, J. and N.P. Suh, "Nucleation of Microcellular Foam: Theory and Practice", Polymer Eng. and Science, vol. 27, No.7, pp.500-, (1987))。機械的強度を損なわず樹脂を発泡できるということは、従来からあった「発泡体=ソフト=機械的強度が弱い」という概念を変え、発泡体の応用範囲を大きく広げられる可能性を示唆した。今日では、ポリエチレンテレフタレート(PET)を平均10 μm 、気泡密度108個/cm³で発泡させることにより、高い光反射性機能を生みだし液晶テレビの軽量反射板に使うなどされ、マイクロセルラーフォームの生産技術も確立し始めてきている。ここ数年間、さらなる発展研究として、気泡サイズをマイクロからナノサイズにさらに微細化して、透明で軽量の発泡体(ナノセルラー)を、光学的な利用を目的として創製する研究がなされた。しかし、炭酸ガスをポリマーに含浸させ減圧操作により気泡を核生成させ多孔構造を形成させるだけの手法では限界があり、ナノセルラーは諦められかけていた。その中で、我々は、ポリマーの海島構造のモルフォロジーをテンプレートし、島(分散相)と海(Matrix相)への発泡ガス(CO₂)の溶解度差、拡散速度の差、ならびに粘弾性の差を活かして、分散相に気泡の核生成を局在化させ、マトリクス相で、分散相の気泡成長を抑制する手法を考案し、ナノセルラーの創成への道筋をつけた。

2. 研究の目的

超臨界二酸化炭素や水を発泡剤として活用し、気泡密度を1015/cm³以上で、数十ナノスケールのサイズの多孔構造をもった高分子系材料(発泡体)を創製することを目指す。気泡が作るセル構造の最小化ならびに高密度化の基本手法として、1)ブレンド高分子のモルフォロジーをテンプレート利用したナノ発泡、2)起泡能力の高い核剤の開発、3)レーザーなどの外部からのエネルギー注入による気泡核生成の制御技術の観点からのアプローチを検討する。

3. 研究の方法

高分子共重合体の作り出すモルフォロジーをテンプレートとして、分散相とマトリクス相への二酸化炭素の溶解度と溶解によるガラス転移温度の低下度の差を利用し、40nmサイズの孔を有する高分子薄膜の作製技術を提案し、ナノセルラー発泡体の開発の扉をふたたび開けた。さらに、高分子マトリクス中での重合手法を利用して、二酸化炭素と相溶性の高い高分子の島状ドメインを30nmサイズで高分散させたブレンド体のモルフォロジーをテンプレートとし、50nmのサイズの多孔構造をもつ汎用高分子ブレンドを創製する技術を開発した。さらに当研究室で開発した上述のナノセルラー作製手法を基本手法として、次の観点で研究を進展させ、気泡サイズ・位置を制御したナノ発泡体の創製手法を確立するとともに、高分子材料中での核生成メカニズムを明確にすることを目指した。

(1) 高分子のモルフォロジーをテンプレート利用したナノ発泡

高分子ブレンドあるいはブロックポリマーが作り出すモルフォロジーをテンプレ

レートとし、ナノスケールに分散したポリマー相に気泡の生成を選択的に誘起し、マトリックス相と分散相の粘弾性の差を活かして気泡の成長を抑制制御することでナノセルラーフォームを創成する概念を確立した。その概念を PS/PMMMA ブレンド系と PP/PER ならびに PP/HSBR などの高分子ブレンド樹脂で実証した。また、このテンプレートを利用したナノセルラーフォーム作成法を多成分ブレンド系に拡張し、様々な発泡セル構造を創製することを推進した。

- ① PS/PMMMA ブレンド系でのナノ発泡体の創製海島構造(spherical 構造)のモルフォロジーをテンプレートとして発泡させることにより、構造上独立泡と呼ぶナノスケールの泡が創製できている。ここでは、**polymerization in polymer** 法にて、組成比を変化させ、その構造をテンプレートとして二酸化炭素で発泡して形成されるセル構造(連泡)を評価するなど、テンプレートのセル構造への効果を解析する。

- ② オレフィン・ラバーブレンド系でのナノ発泡体の創製

PP/PER、PP/HSBR というポリオレフィンの高分子ブレンド樹脂でテンプレートを利用したナノセルラーフォームの作成法を実証する。これらの樹脂では、ラバー組成が、ナノオーダーでプロピレンのマトリックス中に分散するという特徴と、押出延伸することで、ラバー分散相自体を配向できるという特徴をもつ。これらの特徴を提案するナノセルラーフォームの作成法のなかで活かすことにより、配向した気泡構造を有するナノセルラーフォームを超臨界注入方を

使わずに創製する。

- (2) 起泡能力の高い核剤の開発 (マイクロ・ナノカプセルの開発)

高分子発泡成形では、従来からタルク・炭酸カルシウム、近年では、モンモリロナイトなどのクレイが、気泡核の発生をサポートする発泡核剤として利用されている。しかし、発泡核剤は、定性的には水の沸騰をサポートする沸騰石のようなものであることはわかってはいるものの、高分子中で高い起泡性を生み出すものために、核剤が持つべき因子が定量的に明確になっていない。現状では、試行錯誤により高分子に応じて核剤種や量が決められている。

ここでは、可視化装置を使い、揮発性の高いブタンやペンタン等の炭化水素を内包し、核剤の持つべき界面特性・形状を反映したシェル構造をもったコア・シェル構造のナノスケールの発泡カプセルの気泡能力、気泡構造の制御性について検討した。

- (3) レーザーなどの外部からのエネルギー注入による気泡核生成の制御技術

微細な泡を所望の空間に配置作製する基本技術を創製する。そのための具体的な方策として、二酸化炭素あるいはナノサイズの発泡カプセルを空間的に局在化させたものを作製し、そこに、レーザー照射等により、局所的に、外部から強制的にエネルギーを印加し、局所的に温度や高分子の粘性を操作して気泡の発生位置を制御することを考えた。

4. 研究成果

高分子のモルフォロジーをテンプレート利用したナノ発泡

ナノセルラーフォームの創製法の基本的概念は、ナノスケールの分散相を形成するポリマー共重合体あるいはポリマーブレンド体のモルフォロジーをテンプレートとして利用し、気泡核生成を分散相に局在化させ、分散相内に気泡を閉じ込めることにより、ナノセルラーを創成するというものである。分散相の粘弾性をマトリクス相よりも低く、発泡剤であるCO₂の溶解度を分散相でより高くなるようにポリマー種を選択・設計し、分散相を発泡剤の貯蔵層とすることにより、気泡核生成を分散相に局在化させ、マトリクス相との粘弾性差をもって、気泡成長を抑制する。我々は、この概念を使って、共重合体をテンプレートとして、各ドメインへの二酸化炭素の溶解度と溶解によるガラス転移温度の低下度のドメイン間での差を利用し、40nm サイズの孔を有する高分子薄膜を作製した(図1)。

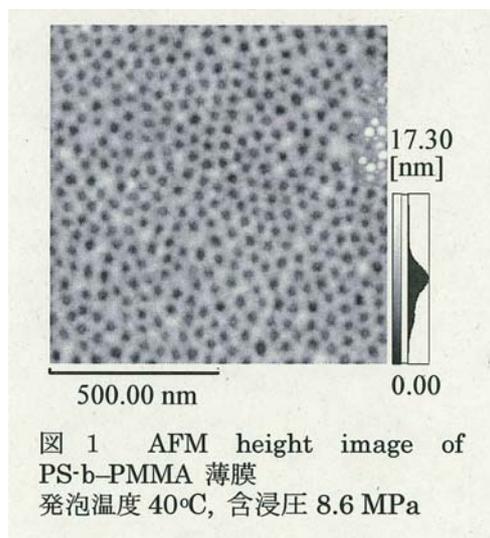


図1 AFM height image of PS-b-PMMA 薄膜
発泡温度 40°C, 含浸圧 8.6 MPa

さらに、高分子マトリクス中での重合手法 (polymerization in polymer:)を利用して、CO₂と相溶性の高い高分子の島状ドメインを30nm サイズで高分散させたブレンド体 (PS/PMMA) のモルフォロジーをテンプレートとし、50nm サイズの多孔構造をもつ汎用高分子ブレンド(図2)を創

製した。

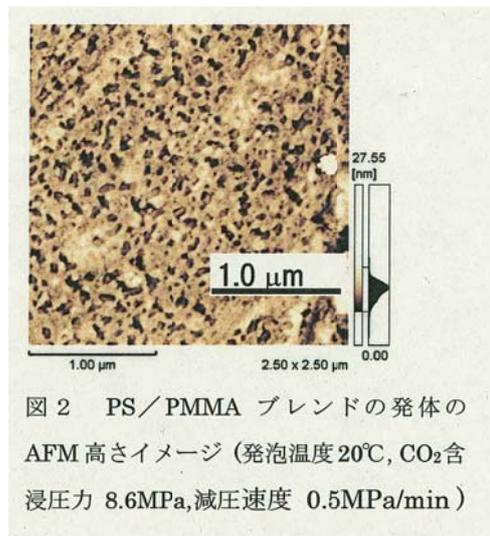


図2 PS/PMMA ブレンドの発体の AFM 高さイメージ (発泡温度 20°C, CO₂ 含浸圧力 8.6MPa, 減圧速度 0.5MPa/min)

また、上記の特殊なポリマーだけではなく、ポリオレフィンとラバーのブレンド体に対しても、同概念が適用でき、ナノセルラーを創製できることを示した。具体的には、ポリプロピレン (PP) とラバー (PER, HSIS や HSBR など) のブレンド系においてラバー相が微細に分散されている押出・延伸シートを炭酸ガスを含浸した後に温度クエンチ法で発泡し、図3のように延伸方向に 200~400nm の大きさの気泡 (図3右欄の白い淵の黒い孔) が配向した光反射性に特徴をもつ発泡体を創製できた。

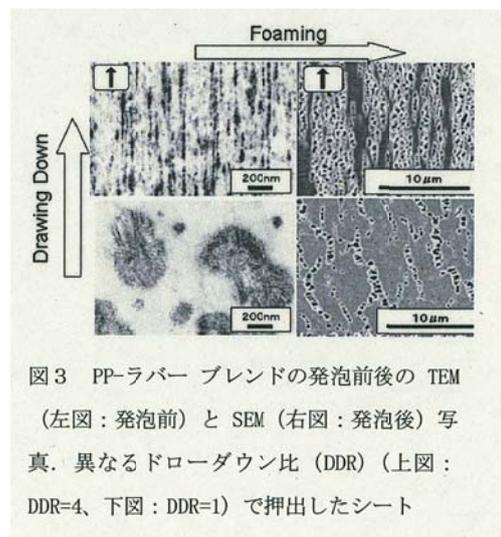
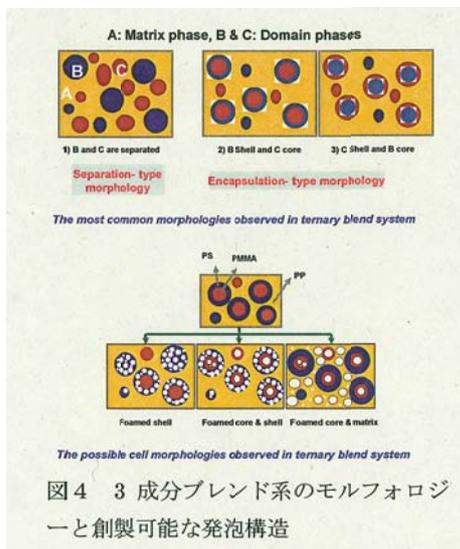


図3 PP-ラバー ブレンドの発泡前後の TEM (左図: 発泡前) と SEM (右図: 発泡後) 写真. 異なるドローダウン比 (DDR) (上図: DDR=4, 下図: DDR=1) で押出したシート

この発泡では、ラバー相 (図3左欄写真黒い部分) に炭酸ガスがより多く溶け、かつ CO₂ のラ

バー相での拡散速度が、マトリクス相のPP(図左欄白い部分)よりも高いという特性を利用して、機能の生成位置を調整している。PP のガラス転移温度 T_g は低い、ここではマトリクスであるPP が結晶性であることを利用して、結晶化度を変えることによりマトリクス相の粘弾性を高く調整している点に特徴がある。

ポリマーのモルフォロジーをテンプレートして発泡体を創製するという考え方を 3 成分系に展開したとき、モルフォロジーと創製可能な発泡体の構造の関係を示しているのが図4である。泡を局在化させることにより、様々なセル構造をもった発泡体が創製できることを示している。



超発泡能力の高い核剤の開発(マイクロ・ナノカプセルの開発)

本研究では、PP の発泡核剤として利用できる200°C以上の耐熱性を持った μ バルーン(発泡カプセル)を開発した。発泡カプセルとは、図5に示すように、ペンタンやオクタンなどの炭化水素をカプセルに内包し、温度が上がることにより生じる蒸気圧により、カプセル内部の圧力を上げ、カプセルを膨らませるというものである。

このカプセルのシェルの粘弾性を架橋剤料で調整することにより実用に共しうる発泡剤が開発できた。図6は、開発した発泡カプセルを利用し

て成形したPPの発泡体の断面図である。

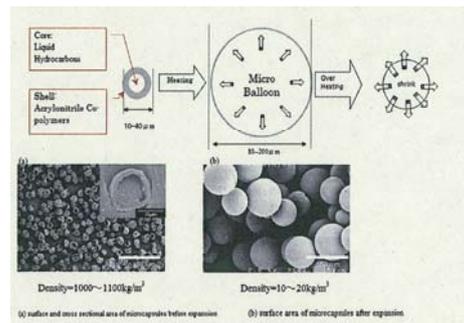


図5 マイクロバルーン

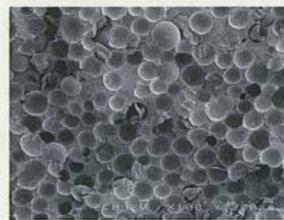


図6 開発したバルーンをつかったPPの押出發泡

レーザーなどの外部からのエネルギー注入による気泡核生成の制御技術

ポリカーボネート(PC)やポリメチルメタクリレート(PMMA)など二酸化炭素(CO_2)が溶解するポリマー基盤あるいはフィルムに、二酸化炭素を溶解させ、その基盤に波長 $10.6 \mu\text{m}$ の CO_2 laser(Onizuka glass OIN-40R)を照射し、局所的な温度を上げることにより、粘弾性を下げるとともに、ガスの溶解度をさげることにより、過飽和状態を作り出し、気泡生成を誘起している。この用法により、作製したのが、図7である。微細な泡で描いた文字と絵である。白い文字あるいは線のところの断面図のSEM写真が図である。図8は、1MPaおよび5.6MPaの二酸化炭素中にPC基板を曝して、ガスを含浸させた後、レーザー処理して得られたものである。断面に微細な気泡が出来ていることがわかる。気泡が光を反射するため、その部分が白く浮き出ている。



5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 4 件)

- ① T. Otsuka, K. Taki, M. Ohshima, “Nanocellular Foam of PS/PMMA Polymer Blends”, *Macromol. Mater. Eng.*, 293, 78-82, (2008)
- ② T. Otsuka, K. Taki, M. Ohshima, “Nanocellular Foam of PS/PMMA Polymer Blends”, *Macromol. Mater. Eng.*, 293, 78-82, (2008)
- ③ T. Nemoto, J. Takagi, M. Ohshima, “Control of Bubble Size and Location in Nano-/Microscale Cellular Poly(propylene)/Rubber Blend Foams”, 293, 574-580 (2008)
- ④ T. Nemoto, J. Takagi, M. Ohshima, “Nanoscale Cellular Foams from a Poly(propylene)-Rubber Blend”, *Macromol. Mater. Eng.*, 293, 991-998 (2008)

[学会発表] (計 5 件)

- ① Y. Kawaguchi, D. Ito, Y. Kosaka, T. Nakachi, H. Kake, J-K. Kim, H. Shikuma, M. Ohshima, Thermally-expandable microcapsules for polymer foaming –its expandability and viscoelasticity, ANTEC 2009, Society of

Plastic Engineers, Chicago, June 22-24, (2009)

- ② H. Shikuma, N. Kubo, M. Yamamoto, A. Kajii, K. Taki, M. Ohshima, “Micro Bubbles Letters on Plastics - a technique of ink-free print”, Polymer Processing Society meeting PPS 24, June 15-19, S15-364, Salerno, Italy (2008)
- ③ M. Itoh, A. Kabumoto, M. Ohshima, “Effects of Cold Crystallization on Cell Morphology in Microcellular Polyphenylene Sulfide Foam”, Polymer Processing Society meeting PPS 24, June 15-19, S-15-365, Salerno, Italy (2008)
- ④ M. Ohshima, T. Nemoto, M. Itoh, A. Kabumoto, J-K. Kim, J-W. Kim, K. Taki, “Preparation of Porous Polymeric Materials by Polymer Processing,” International Symposium on Designing, Processing and Properties of Advanced Engineering Materials ISAEM-2008 Nov. 11-21, Nagoya, Invited lecture, (2008)
- ⑤ T. Nemoto, J. Takagi, M. Ohshima, “Nano/Micro-scale Cellular Polypropylene-Rubber Blend Foams, Foams 2008, (2008)

6. 研究組織

(1)研究代表者

大嶋 正裕 (OHSHIMA MASAHIRO)
 京都大学・大学院工学研究科・教授
 研究者番号:60185254

(2)研究分担者

長嶺 信輔 (NAGAMINE SHINSUKE)
 京都大学・大学院工学研究科・講師
 研究者番号:30335583

瀧 健太郎 (TAKI KENTARO)

京都大学・大学院工学研究科・助教
 研究者番号:70402964