発泡で創る高分子多孔体

高分子に多孔構造をつくる工業的なひとつの手法として古くからある発泡成形が、現在、多孔構造の極微細化、環境負荷低減化の二つの観点から見直されている。ここでは、二酸化炭素を発泡剤として、物理化学的な現象（気液相分離）を利用した高分子の多孔化技術（物理発泡法）に焦点をあて、ポリマー・二酸化炭素系の基礎物性からはじめ、現状、創り得る多孔体構造とそのスケールなど、本技術の現状と将来展望についてまとめる。

大 嶋 正 裕

1. はじめに

高分子材料全体にわたって、連続または不連続に数多くの小さな孔（気泡）をつくる一つの方法に発泡成形がある。発泡成形は50年以上も前からある高分子材料の多孔化技術であるといえる。昨今、この古い技術が新しい技術として着目されている。注目される原因の一つには、孔の極微細化がある。発泡により高分子材料中につくりうる孔の径は、以前は、数mm小さくても100~500 μ m程度の直径の気泡（孔）であった。しかし、現在では、マイクロスケールの泡はもとより、ナノスケールの泡を数多く、高分子材料中につくることが可能となってきた。その結果、強度の高い発泡体や高い光反射性など今までとは異なる特性をもった多孔体がつくれることへの期待感が高まった。

たとえば、図1は、ポリエチレンテレフタレート（PET）の発泡体を二酸化炭素で発泡してつくられた光反射板の断面形状である。マイクロスケールの泡により染料や酸化チタンを使わずに、光を反射することを特長としている^{1), 2)}。

注目されているもう一つの理由として、環境問題がある。発泡するために使われていたフロンガスが、オゾン層破壊の問題から使用できなくなり、代替として利用できる発泡剤の探索研究が始まった。その中で、不活性で毒性の少ない二酸化炭素や窒素の利用が検討され始めた。とりわけ、二酸化炭素は、臨界点が31.1 $^{\circ}$ C、7.38 MPaであり、容易に超臨界状態をつくりうるということから、超臨界流体の特性が気泡構造に活かせるのではないかという期待も高まった。これらの期待のなかには、過剰期待といわざるを

図1 発泡PETのSEM写真¹⁾
(古河電工(株)提供)

えないものもある。ここでは、高分子材料中の気泡の微細化の現状と二酸化炭素を高分子加工に利用することの付加価値についてまとめてみたい。

2. 超臨界二酸化炭素(scCO₂)と高分子

CO₂は1) 毒性の低い物質である、2) 加圧下で熱可塑性樹脂あるいは低分子溶液に溶解込み、常温・常圧では、その溶解量は少ない、3) 常温・常圧では、気体である、などの特長をもつ。また、CO₂は、超臨界状態になると、低分子量の物質を溶かす溶媒としての機能を有する。

高分子材料へのCO₂の溶解度のデータは、古くは膜分離の研究に豊富に見られる。そこでは、高分子膜のCO₂の分離機能を評価するために、低温(室温近傍)においてCO₂の高分子膜への溶解度・拡散係数が測定され報告されている。一方、熔融状態の熱可塑性高分子へのCO₂の溶解度や拡散係数も、90年代から、佐藤らにより精力的に測定されている^{3), 4)}。図2は、磁気浮遊天秤と呼ばれる重量法を原理とした測定装置で測定した、200 $^{\circ}$ Cで熔融状態の高分子へのCO₂の平衡溶解度(g-CO₂/g-polymer)である^{5), 6)}。

熔融状態の高分子へのCO₂の溶解度は20 MPa近くまでは圧力に比例して増加する。いわゆるヘンリー則が成り立つ。また、温度が増加するに伴い溶解度は低下する。一

OHSIMA, Masahiro 京都大学大学院工学研究科(615-8510 京都市西京区京都大学桂)・教授、工学博士。1986年 京都大学大学院工学研究科博士後期課程修了。専門は高分子成形加工、化学工学、プロセス制御。

Polymeric Foams-State of the Art

図2 CO₂の溶融樹脂への溶解度 (200°C)

図3 CO₂の溶融樹脂中での拡散係数 (200°C)

方、ガラス転移温度点近傍では、ラングミュア吸着とヘンリー則に従う溶解現象が同時に起こることやCO₂が四重極モーメントをもち高分子鎖との化学的相互作用が顕著になることなどが報告されている。

溶融高分子へのCO₂の拡散速度は、温度の上昇とともに高分子鎖の移動度が増加するため増加する。また、図3に見られるように、CO₂の圧力の増加に対して拡散係数が増加する傾向も見られる。この圧力に対する拡散係数の増加傾向は、CO₂の圧力の増加によって溶解度が増加し、それに伴い、膨潤（自由体積の増加）が起こり、拡散抵抗が低下するために生まれる^{5), 6)}。

CO₂の圧力の増加によって溶解度が増加し、自由体積が増加することにより、拡散係数が変わるだけでなく、粘性も低下する^{6)~8)}。図4は、高圧セルの平行プレート型のレオメーター（Anton Paar社製MCR-301改造モデル）で、CO₂加圧下でポリスチレン（分子量：3.21×10⁵，PI：2.3）の線形動的粘弾性（貯蔵弾性率G′，損失弾性率G″）を測定した結果である⁹⁾。

装置の測定精度上、信頼できる周波数領域が0.01 rad/sから1 rad/sの2オーダーの低周波数範囲に限定されているものの、G′とG″挙動の交点がCO₂加圧の増加とともに高周波数側へ移行していること、低周波数側のG′の傾きはCO₂加圧により変化せず、CO₂加圧によりG′，G″は大気圧のときよりも低下することを示している。これらはからみ合い分子量以上の高分子の分子量低下や温度上昇による挙動と類似しており、CO₂がポリマー鎖の移動度を上げていることを示している。

3. 気泡（孔）の微細化

CO₂は高分子に溶解すること、溶解すると可塑剤として

図4 PS/CO₂均相系の粘弾性特性 (200°C)

働き、粘性、ガラス転移温度などを変化させることを成形加工に活かそうとするさまざまな試みが現在検討されている。その一例として、CO₂を発泡剤として利用する高分子の多孔化技術がどのように、これらの特性を利用しているのかについて述べよう。

CO₂を使った発泡による高分子の多孔化の原理は、いって簡単であり、高分子固体あるいは溶融体にCO₂を加圧し溶解させ（図2）、その後、減圧や昇温操作を行うことによって、生じる溶解度差を利用して、相変化を起こさせるものである。いわゆるビールやシャンパンの栓を抜くと泡が現れる原理と同じである。すなわち、圧力をかければ高分子材料にCO₂が溶け込むという基本的な特性を利用しているのが発泡成形である。温度を変化させ溶解度差から過飽和状態をつくりだし発泡させる方法を温度クエンチ法、圧力を変化させ過飽和状態をつくりだす方法を圧力クエンチ法と以下呼ぶことにする。

発泡工程をもう少し細かく見ると、1) 物理発泡剤（CO₂）の高分子材料中への拡散・溶解過程、2) 気泡生成過程、3) 気泡の成長過程、4) 気泡を安定化させ発泡体を固定化する気泡安定化過程に分類できる。気泡生成過程において、現状の実成形で実施される温度・圧力などの操作条件下では、核生成により気泡核ができるものと理解されている。したがって、古典的核生成論に従い、大きな過飽和状態を短時間でつくりだし、成長を抑制することにより、細かい気泡を数多くつくりだすことができる。すなわち、温度調整で材料の粘弾性を適切なレベルに保ち泡の成長を抑制し、温度・圧力クエンチにより、できるだけ大きな過飽和度をつくりだす。この操作により、微細な気泡を材料中につくりだすことができる。

図5は、岡本らが、ポリ乳酸（PLA）とモンモリロナイト（MMT）とのナノコンポジットを高圧オートクレーブに入れて、所定の温度・所定の圧力のCO₂で加圧した後、減圧速度を種々変えて圧力クエンチ法により発泡させた実験のSEM写真である¹⁰⁾。明らかに、溶解するCO₂濃度を上げ、発泡時の温度を低温に保ち、粘性を下げずに、気泡成長を抑制したまま、高い圧力から大気まで一気に減圧するほど、気泡が小さくなっていることがわかる。

プラスチック成形加工では単一種の高分子だけでは実現できない機能を生み出すために、2種類以上の高分子をブ

図5 ポリ乳酸/クレーのナノコンポジットの発泡（圧力クエンチ法）セル径の温度と溶解度依存性¹⁰⁾

レンドして成形することがよく行われる。発泡成形の分野でも、均一なセル構造やセル構造を小さくするために、ブレンドするという操作がしばしば行われてきた。ブレンド発泡体の初期の研究は、高分子をブレンドすることによって均質なセル構造ができる操作範囲を広げることが目的に行われたものが多い。最近では、非相溶な高分子のブレンドがつくるモルホロジーと、高分子種ごとにCO₂の溶解度が異なること（図2）、CO₂の溶解により粘弾性特性が異なることを利用した、ユニークな発泡構造の創製も報告されている^{11)~13)}。たとえば、図6は、ポリ乳酸(PLA)とポリエチレングリコール(PEG)のブレンドをCO₂で温度クエンチ法により物理発泡させたときの発泡体の断面図である。数マイクロ気泡径で発泡したポリ乳酸のマトリックス中に100 μmの大きな孔があり、その孔の中にPEGの粒子ができていない発泡体の断面SEM写真である。同一温度・圧力では、CO₂は、PEG相に多く溶解し、CO₂による粘度低下もPEG相のほうが著しいため、減圧クエンチ過程では、PEG相での気泡発生さらには気泡の合一が進み2相分離状態がPLAマトリックスの中のPEG相が存在した局所的な位置で起こった結果だといえる。

また、図7はポリカーボネート(PC)とポリエチレンテレフタレート(PET)のブレンドの発泡体にCO₂を100時間かけて低温で含浸させたのちの温度クエンチ法により発泡させて得られた発泡体のTEM写真である。PETのドメインとPCのマトリックスの界面に気泡ができ、PETを起点としてPCが延伸され空間（ナノスケール）をもったセル構造ができている¹²⁾。

図6や図7に示すセル形状は、高分子種の違いによるCO₂の溶解度の局所的な差やCO₂の可塑化効果の局所的な差の違い、界面の親和性の違いによって、生み出されるさまざまなセル形状である。この考え方を、さらに進める

図6 PEG/PLA 発泡体（CO₂含浸後、昇温発泡）

と、溶解度や可塑化度の異なるポリマーをナノスケールの分散相ができるほどに分散混合すれば、ナノの気泡を高分子材料中につくりだせる。

図8は、加圧によりCO₂をポリスチレン(PS)とポリメタクリル酸メチル(PMMA)に含浸させたときに、ガラス転移温度がどのように変わるかを示した図である^{13), 14)}。この特徴を利用して、ナノセルラー構造をつくりだすことができる。大塚らはPSマトリックス中で、MMAを重合させることにより、PMMA相がナノスケールで分散したブレンド体を作製し、その後CO₂を加圧溶解させ、減圧により発泡させ、ナノセルラーがつくれることを報告している¹⁵⁾。図9が67 wt%でPSがマトリックスであるPMMA/PSのブレンドのCO₂発泡体断面のAFM高さイメージである¹⁵⁾。

この概念をさらに発展させたものとして、近年、横山ら¹⁶⁾や瀧ら¹⁷⁾は、共重合体のつくるナノスケールのモルホロジーをテンプレートとし、気泡の発生位置を整えた発泡

図7 PC/PETのブレンド(4:1)のCO₂発泡(温度クエンチ)のTEM写真(130℃60秒で発泡)¹²⁾

図8 CO₂の溶解により誘起されるガラス転移温度の低下^{13), 14), 18)}

体(ナノセルラー)がつくれることを示している。

横山らは、PS-*b*-PFMA (polystyrene-*block*-poly(perfluorooctylethyl methacrylate))のつくりだすナノスケールのモルホロジーをテンプレートにPFMAのドメインで気泡をつくらせている¹⁶⁾。

図10は、瀧らが、PS(166,200)-*b*-PMMA(1420,000)の共重合体をスピンコートしアニーリングによりPMMAが島となるSphericalなモルホロジーをもった薄膜をつくり(図10左)、それをテンプレートとして、CO₂で発泡させた薄膜の表面のAFM高さイメージである(図10右)。

PMMAの相が発泡後、秩序構造のかなり高い凹形状になっており、いわゆるナノキャビティー・ナノセルラーを表層に形成した薄膜が創製できている。

4. おわりに

紹介してきたように、単純に二酸化炭素が高分子材料に溶けるという原理だけで、多孔化する技術であるが、高分子のもつさまざまな特徴(モルホロジー、粘性、高分子鎖の移動度)などを利用することにより、いろいろなセル構造をもった多孔体が創製できる。今後、それらの構造から生み出される機能が何であるか、その機能を製品としてどのようなものに用途展開して活かせるのかを見極めて、見いだしていかなければならない。また、ここで紹介した発泡成形においては、二酸化炭素が超臨界である必要はない。言い方を変えれば、まだまだ二酸化炭素のもつ能力を十分使いこなしていないといえよう。亜臨界や超臨界状態の二酸化炭素のもつ特性を十分活かすことにより、新たな

図9 PMMA/PSブレンドの発泡体のAFM高さイメージ(発泡温度20℃、CO₂含浸圧力8.6 MPa、減圧速度0.5 MPa/min)¹⁵⁾

図10 PS/PMMA共重合体の発泡体表面のAFM高さイメージ

高分子反応や材料加工法が見いだされる可能性はある。

文 献

- 1) 伊藤正康: マイクロセルラープラスチックとその商品化事例, 化学工学会第67年会, E305 (2002)
- 2) 伊藤正康: マイクロセルラープラスチック, 図解ナノテク活用技術のすべて, 工業調査会(2002), p. 215
- 3) Y. Sato, M. Yurugi, K. Fujiwara, S. Takishima, H. Masuoka: *Fluid Phase Equilibria*, **125**(1-2), 129 (1996)
- 4) Y. Sato, K. Fujiwara, T. Takikawa, Sumarno, S. Takishima, H. Masuoka: *Fluid Phase Equilibria*, **162**(1-2), 261 (1999)
- 5) 舟見英太: 京都大学卒業論文(2004)
- 6) A. Surat: Ph.D. dissertation, Kyoto Univ. (2003)
- 7) A. Surat, Y. Hayata, D. Nakagawa, M. Ohshima: *Polym. Eng. Sci.*, **44**, 1915 (2004)
- 8) M. Lee, C. Tzoganakis, C. B. Park: *Adv. Polym. Technol.*, **19**(4), 300 (2000)
- 9) 志熊ほか: 成形加工 **06**, 93 C101 (2006)
- 10) Y. Ema, M. Ikeya, M. Okamoto: *Polymer*, **47**, 5350 (2006)
- 11) K. Taki, K. Nitta, S. Kihara, M. Ohshima: *J. Appl. Polym. Sci.*, **97**, 1899 (2005)
- 12) 村山, 伊藤, 松田: 日本電子顕微鏡学会第51回学術講演会予稿集, p. 100 (1995)
- 13) Y. Handa, Z. Zhang: *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **38**, 716 (2000)
- 14) P. D. Condo, D. R. Paul, K. P. Johnston: *Macromolecules*, **27**, 365 (1994)
- 15) 大塚, 瀧, 大嶋: 成形加工シンポジウム, D-101 (2006)
- 16) L. Li, T. Nemoto, K. Sugiyama, H. Yokoyama: *Macromolecules*, **39**, 4746 (2006)
- 17) K. Taki, T. T. Otuska, Y. Waratani, M. Ohshima: Proc. SPE mtg of Foams 2006, Chicago (2006)
- 18) J. H. Aubert, *J. Supercritical Fluids*, **11**, 163 (1998)
- 19) D. Tomasko *et al.*: *Industrial & Eng. Chemistry Research*, **42**(25), 6431 (2003)