発泡体の気泡密度に及ぼす減圧過程における 減圧時間と含浸温度の影響

中 野 晋^{*1}・新 保 實^{*2}

Effect of Decompression Time and Saturation Temperature on Cell Density of Foamed Plastics in Decompression Process

Nakano, Susumu^{*1}/Shimbo, Minoru^{*2}

The present study examined the effects of decompression time and saturation temperature on the cell density of foamed plastics with regard to those cases where decompression does not cause foaming, paying attention to the decompression process during batch foaming by the two-pot foaming method, in which decompression and foaming are independent of each other. The purpose of the study was to determine whether or not cell nucleus generation caused by decompression is affected by the decompression rate (or time) at the glassy plateau at temperatures not higher than the glass transition temperature of plastics. Specifically, polystyrene resin (PS), one of the amorphous plastics, and polycarbonate resin (PC) were used for foaming with varying saturation temperatures during decompression and the decompression rate, from 30 to 90°C and from 0.1 to 80 MPa/s, respectively, while keeping the foaming temperature and time and cooling time during the subsequent foaming process constant. The following results were obtained.

- If foaming does not accompany decompression, the cell size and density of foamed PS and PC are not subject to the decompression rate. That is, in the saturation process during batch foaming by the two-pot foaming method, there is practically no need for considering the effect of decompression rate (or time) as a control factor that affects the cell structure.
- The cell size and density of foamed PS and PC are subject to the saturation temperature, at which decompression does not cause foaming. The higher the saturation temperature, the greater the cell size and the smaller the cell density.

Key words : Foamed plastics/Cell density/Decompression time/Saturation temperature/
Decompression process

1. 緒 言

物理的発泡剤を用いた発泡プラスチックの成形は、プラスチック素材の特性から時間と温度に大きく影響を受ける。著者らは、これまでに気泡核生成や気泡成長がプラスチックの粘弾性特性と密接に関係しているとの推測の基で次のような検討を行っている。まず、以下のようなバッチ式発泡プロセスに注目し、発泡体の気泡密度に関する減圧時間と発泡温度の関係を調査した。すなわち、発泡剤を試料に

樹脂のガラス転移温度以上の一定温度、高圧下で飽和に達するまで含浸させ、その後減圧することで気泡核の生成並びに気泡の成長を行い、ガラス転移温度以下に試料を冷却することで気泡の成長を停止させるプロセス（減圧発泡法ともいう）において、発泡体の気泡密度に関する減圧時間と発泡温度（飽和温度と同じ）の関係を調査した。

また、減圧過程と発泡過程が独立になっているバッチ式発泡プロセス（2ポット発泡法ともいう）の発泡過程に注目し、次のような検討も行っている。この発泡法は、樹脂のガラス転移温度以下の温度で発泡剤を含浸させ、飽和に達した後に発泡をさせないようにゆっくり減圧させ、その後ガラス転移温度以上の温度に加熱することで発泡を行うものである。つまり、減圧過程において压力容器内で試料に高圧でガラス転移温度より低い含浸温度で発泡剤を含浸させ、試料内の発泡剤が飽和に達した後、発泡を伴わない一定の減圧速度で圧力を開放する。次に、压力容器から試

^{*1} 金沢工業大学大学院
石川県松任市八東穂 3-1 (〒924-0838)
Graduate School, Kanazawa Institute of Technology
3-1, Yatsukaho, Hakusan, Ishikawa, 924-0838, Japan

^{*2} 金沢工業大学・高度材料科学研究開発センター
Advanced Materials Science R&D Center, Kanazawa Institute
of Technology
2007. 2. 22 受理

Sample	PS	PC
Sample size (mm)	80×10×2	
Saturation temp. (°C)	30, 35, 40, 60, 80	30, 40, 50, 60, 70, 90
Saturation pressure (MPa)	15	
Saturation time (h)	24	
Foaming temp. (°C)	80	130
Foaming time (sec)	60	
Cooling temp. (°C)	25	
Decompression rate (MPa/s)	0.1, 17, 27, 40, 81	

(b) Foaming conditions

Fig.1 Experimental method, control factors and foaming conditions

料を取り出し、それをガラス転移温度以上の種々の発泡温度に設定したホットバスに入れ、種々の所定の発泡時間が経過した後、試料を冷却水に入れ気泡の成長を停止する。このようなプロセスにおける発泡過程において、発泡体の気泡密度に関する発泡時間と発泡温度の関係を調査した。そして、非晶性樹脂を用いた検討結果として、発泡体の気泡密度に関して、減圧発泡法における減圧時間と発泡温度^{1)~3)}、2ポット発泡法の発泡過程における発泡時間と発泡温度^{4),5)}にそれぞれ等価関係が成立することを見出している。さらに、これらの等価性を基に所望の気泡密度を有する発泡体の成形条件を予測できることを明らかにしている⁶⁾。しかしながら、2ポット発泡法の減圧過程における時間と温度に関する因子が発泡体の気泡密度に及ぼす影響については検討されていない。この検討により、バッチ式発泡プロセスの全過程における時間と温度に関する制御因子が発泡体の気泡密度に及ぼす影響を明らかにすることができる。

本研究では、減圧過程と発泡過程が独立になっている2ポット発泡法のバッチ式発泡プロセスの減圧過程に注目し、発泡体の気泡密度に及ぼす減圧時間と含浸温度の影響について検討した。この方法において、発泡剤含浸過程で含浸温度が樹脂のガラス転移温度以上の場合、減圧操作によって発泡を伴い減圧発泡となることから、ここでは減圧によって発泡を伴わない場合を取り上げた。具体的には、非晶性樹脂であるポリスチレン樹脂及びポリカーボネート樹脂を用いて、減圧過程における含浸温度と減圧速度を種々に変え、その後の発泡過程における発泡温度、発泡時間並びに冷却時間は一定として発泡を行なった。そして、

発泡体断面の走査型電子顕微鏡写真より気泡径並びに気泡密度を求め、発泡体内部構造に及ぼす減圧時間（減圧速度の逆数）と含浸温度の影響を調査した。

2. 発泡実験

2.1 供試材料

本研究では供試材料として、汎用ポリスチレン樹脂（日本ポリスチレン社製；G 690 N、重量平均分子量約 24 万、以下 PS と省略する）と汎用ポリカーボネート樹脂（住友ダウ社製；301-4、重量平均分子量約 2.7 万、以下 PC と省略する）を使用した。本研究で用いた PS、PC のガラス転移温度は熱分析装置（島津製作所製；DTG-50）で測定し、それぞれ 100℃ と 140℃ である。またこれらの樹脂の貯蔵弾性係数は粘弾性アナライザー（TA インストルメント社製；RSA-III）で測定し、それぞれ時間-温度換算則が成立することを確認している^{4),5)}。

2.2 実験方法

図 1 に発泡方法と発泡条件を示す。発泡成形は同図(a)に示すようなバッチ式発泡プロセスの2ポット発泡法を用いて行った。2ポット発泡法は、前述したように樹脂のガラス転移温度以下の温度で発泡剤を含浸させ、飽和に達した後に発泡をさせないようにゆっくり減圧させ、その後ガラス転移温度以上の温度に加熱することで発泡を行うものである。この方法は、同図(a)に示すように減圧過程と発泡過程が独立になっており、発泡制御が独立に制御できる。それぞれの過程における発泡制御因子を同図に併記してある。つまり、減圧過程では含浸温度、含浸時間、含浸圧力そして減圧速度の発泡制御因子があり、一方、発泡過程で

Fig.2 Microstructures of foamed PS and PC under different decomposition rates and constant saturation temperature

は発泡温度、発泡時間、冷却温度そして冷却時間の発泡制御因子がある。本研究では、このプロセスの減圧過程を取り上げ、この過程における時間と温度に関する制御因子として、減圧時間（減圧速度の逆数）と含浸温度に注目した。

発泡は以下のように行った。まず、压力容器内（容積：約 150 ml）で固体状態の試料に高压でガラス転移温度より低い種々の含浸温度で発泡剤を含浸させた。試料内の発泡剤が飽和に達した後、種々の減圧速度で圧力を開放し、压力容器から試料を取り出し、それをガラス転移温度以上の一定の発泡温度に設定したホットバスに入れた。所定の発泡時間が経過した後、試料を冷却水に入れ気泡の成長を停止した。なお、压力容器から試料を取り出してホットバスに入れるまでの時間は 40 秒であり、全ての実験で同じとした。その他の発泡条件と発泡用試験片の寸法を同図 (b) の表に示す。この表に示すように PS は含浸温度 5 水準、PC は含浸温度 6 水準、減圧速度（＝減圧時間）は 5 水準とそれぞれ変化させた。そして同一条件で 3 回以上の発泡実験を行い、再現性を確認した。物理的発泡剤として二酸化炭素（純度：99.95% 以上）を使用した。

発泡体の気泡径及び気泡密度は発泡体の断面写真を画像解析する手法で求めた⁷⁾。

3. 結果及び考察

3.1 発泡体内部構造

図 2 に含浸温度を一定にして減圧速度を変化させた場合の PS, PC 発泡体内部の走査型電子顕微鏡写真 (SEM) を示す。同図の (a) と (b) は、PS 樹脂について、含浸温度を一定として減圧速度を変化させ比較したものである。同図の (c) と (d) は PC 樹脂について、含浸温度を一定として減圧速度を変化させ比較したものである。図 (a) と (b) の比

Fig.3 Microstructures of foamed PS and PC under different saturation temperatures and constant decomposition rate

較から、PS 発泡体の内部構造は減圧速度の違いによる変化がないことがわかる。同様に、図 (c) と (d) の SEM 写真の比較から、PC 発泡体の内部構造についても減圧速度の影響がほとんどないことが伺える。

図 3 に減圧速度を一定にして含浸温度を変化させた場合の PS, PC 発泡体内部の SEM 写真を示す。同図の (a) と (b) は PS について、減圧速度を一定とし、含浸温度を変化させ比較したものである。また、同図の (c) と (d) は PC について、減圧速度を一定として含浸温度を変化させ比較したものである。これらの図より、PS 及び PC 発泡体とも含浸温度が高くなるにつれ気泡径が大きく、気泡密度が少なくなることがわかる。これらの傾向を詳しく検討するため、同図に示すような SEM 写真を画像解析し、発泡体の気泡径及び気泡密度を算出した。

3.2 気泡径・気泡密度に及ぼす減圧時間の影響

図 4 に種々の含浸温度下で、減圧時間（減圧速度の逆数）を変化させたときの PS, PC 発泡体の平均気泡径と気泡密度の変化を示す。平均気泡径は数平均として算出したものである。同図は、縦軸に平均気泡径と気泡密度、横軸に減圧速度並びに減圧時間を取り、各含浸温度別に得られた発泡体の平均気泡径と気泡密度の変化を示している。図中のエラーバーは、同一条件で数回行ったときのデータの平均値を標準偏差とともに示している。PS, PC 発泡体のいずれのデータにおいてもバラツキが少なく再現性のある発泡実験が行えたことが分かる。

図中に示す PS, PC 発泡体の黒塗りのデータは、減圧時に発泡を伴わないが、白抜きのデータは減圧時にわずかではあるがすでに発泡を伴ったものであり、これらのデータは発泡状況が異なるものである。2 ポット発泡法において、発泡剤含浸過程で含浸温度が樹脂のガラス転移温度以上の

Fig.4 Effect of decomposition rates on cell size and cell density of foamed PS and PC

Fig.5 Effect of saturation temperatures on cell size and cell density of foamed PS and PC

場合は、減圧操作によって発泡を伴い、減圧発泡をも伴うことになる。樹脂に二酸化炭素や窒素といった発泡剤を含浸した場合、樹脂のガラス転移温度が低下することは報告されている^{8)~12)}。

本研究で用いた PS、PC のガラス転移温度は、それぞれ 100℃ と 140℃ であるが、同図に示すように PS 発泡体に関しては 60℃ 以上、そして PC 発泡体に関しては 70℃ 以

上で減圧時に発泡を伴うことから、これらの樹脂は発泡剤の含浸に伴って可塑化が進みガラス転移温度がかなり低下していることが推測できる。本研究では、減圧によって発泡を伴わない場合に注目していることから、黒抜きのデータを中心に考察する。この図に示す黒塗の PS、PC 発泡体の結果より、本研究で取り上げた 2 ポット発泡法のバッチ式発泡プロセスの減圧過程における減圧時間（減圧速度の

逆数)は、いずれの樹脂の発泡体の気泡径並びに気泡密度にほとんど影響を与えないことがわかる。このことは、本研究で取り上げた成形プロセスの場合、ガラス転移温度以下の温度領域つまりガラス状領域で減圧操作を行っていることから、試料の弾性率が高く、核生成や気泡成長に寄与する減圧速度の効果が得られないためと考えられる。

なお、白抜きで示す減圧発泡を伴ったPS、PC発泡体の気泡径は減圧時間が短いほど小さく、気泡密度は減圧時間が短いほど多くなる時間依存性を示すことがわかる。これらの傾向は前報で示した減圧発泡における減圧時間と発泡温度の結果と類似している^{1)~3)}。

3.3 気泡径・気泡密度に及ぼす含浸温度の影響

図5に種々の減圧時間下で、含浸温度を変化させたときのPS、PC発泡体の平均気泡径と気泡密度の変化を示す。図中のエラーバーは、同一条件で数回行ったときのデータの平均値をバラツキとともに示している。また、図中に示すPS、PC発泡体の黒塗りのデータは、前述のように減圧時に発泡を伴わないが、白抜きのデータは減圧時にわずかなではあるがすでに発泡を伴ったものであり、これらのデータは発泡状況が異なるものである。ここでは、前述のように、減圧時に発泡を伴わない黒抜きのデータを中心に考察する。この図に示す黒塗りのPS、PC発泡体の結果より、本研究で取り上げた2ポット発泡法のバッチ式発泡プロセスの減圧過程においては、いずれの減圧時間下においても含浸温度が高い程、平均気泡径が大きく、気泡密度は少なくなることがわかる。二酸化炭素のような物理的発泡剤は温度が高くなることにより溶解量が減少する特性を有している^{13),14)}。そのため、含浸温度が高くなることにより発泡剤の飽和溶解度が低下し、初期気泡核数が減少することから最終的に残る気泡径は大きく、気泡密度は減少するものと推察される。

なお、白抜きで示す減圧発泡を伴ったPS、PC発泡体の気泡径並びに気泡密度は、含浸温度のみならず減圧時間の影響も受けることがわかる。これらの傾向も前報で示した減圧発泡における減圧時間と発泡温度の結果と類似している^{1)~3)}。

このように発泡を伴わないガラス転移温度以下の温度領域つまりガラス状領域で発泡剤を含浸させる場合、含浸温度は発泡体の気泡径、気泡密度に影響を与えるが、減圧速度は何ら影響を与えないことがわかった。つまり、減圧によって発泡を伴わない、2ポット発泡法のバッチ式発泡プロセスの減圧過程においては、減圧操作をそれほど精度良く行わなくても良いことがわかる。

4. 結 言

本研究では、ポリスチレン樹脂及びポリカーボネート樹

脂を用いて、減圧過程と発泡過程が独立になっている2ポット発泡法のバッチ式発泡プロセスの含浸過程において減圧時に発泡を伴わない場合について、発泡体の気泡径並びに気泡密度に及ぼす減圧速度(減圧時間)と含浸温度の影響について調査した。その結果、以下のことが明らかとなった。

- (1) 減圧時に発泡を伴わない場合、PS、PC発泡体の気泡径、気泡密度は減圧速度の影響を受けない。つまり、2ポット発泡法のバッチ式発泡プロセスの含浸過程においては、発泡体内部構造へ及ぼす制御因子としての減圧速度(減圧時間)の影響を殆ど考慮する必要がない。
- (2) 減圧時に発泡を伴わない含浸温度下においても、PS、PC発泡体の気泡径、気泡密度は含浸温度の影響を受け、含浸温度が高い程気泡径は大きく、気泡密度は少なくなる。これは、発泡剤の飽和含浸量の温度依存性に起因すると推測される。

謝辞：本研究の一部は、平成17年度文部科学省科学研究費(基盤研究C：No.16560082)の補助によるものであることを記して、謝意を表したい。

参 考 文 献

- 1) 村谷圭市, 新保實, 宮野靖: 成形加工, **16**(10), 660 (2004)
- 2) 村谷圭市, 新保實: 成形加工, **17**(6), 401 (2005)
- 3) Muratani, K., Shimbo, M. and Miyano, Y.: *Cellular Polymer*, **24**(1), 15 (2005)
- 4) 村谷圭市, 中野晋, 新保實: 成形加工, **17**(11), 715 (2005)
- 5) Nakano, S. and Shimbo, M.: *Cellular Polymers*, **25**(3), 127 (2006)
- 6) 中野晋, 新保實: 材料システム, **25**, 3 (2006)
- 7) 川島秀隆, 新保 實, 材料システム, **21**, 69 (2003)
- 8) Chow, T. S.: *Macromolecules*, **13**, 362 (1980)
- 9) Chiou, J. S., Barlow, J. W. and Paul, D. R.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **30**, 2633 (1985)
- 10) Baldwin, D. F., Gustafson, D. E., Suh, N. P. and Shimbo, M.: *SPE ANTEC*, **3**, 1840 (1993)
- 11) Zhang, Z. and Handa, Y. P.: *J. Polym. Sci. Part B; Polym. Phys.*, **36**, 977 (1998)
- 12) Maio, Di, E., Iannace, S., Mensitieri, G. and Nicolais, L.: *J. Poly. Sci., Part B*, **44**, 1863 (2006)
- 13) Suh, N. P.: *The Principles of Design*, Oxford University Press, 240 (1990)
- 14) 佐藤善之, 舩岡弘勝: 日本エネルギー学会誌, **79**, 992, (2000)