

シクロオレフィンポリマー発泡体の気泡の微細化に関する研究

Study on formation of fine bubbles in cyclo olefin polymer

(山形大工) (学) 滝口修、(正) 杉本昌隆、(正) 谷口貴志、(正) 小山清人

We investigated formations of fine bubbles in a cyclo olefin polymer melt by using the microcellar foam technology. Experiments to make foams were performed at 15MPa and temperature 100, 120, and 140°C. It was found that bubble size becomes smaller as the foaming temperature is lower. In foams produced at 100°C, average size of bubbles was nearly 1µm.

keywords : cyclo olefin polymer, foam, bubbles, CO₂

1. 緒言

シクロオレフィンポリマー(COP)は光学特性に優れており¹⁾、ガラスの代替材料としてレンズなどの光学部品に多く使用されている。また、電気特性、成形性も良いことから電気・電子、医療の分野でも注目されている。

COP はそのままでも十分に優れた材料であるが、我々はナノコンポジット化することでさらに物性が向上し、使用用途を拡大できるのではないかと考えた。さらに、添加する物質が可視光線の波長以下であれば光学特性(透明性)を失わない。

そこで本研究では、COP にナノオーダーの気泡を分散させた発泡体(ナノ発泡体)を作製することを目的とした。現在、発泡の研究では超臨界発泡法により得られるマイクロセルラーフォームについて盛んに行われており、本学会においても気泡の微細化、メカニズムについて多く発表されている。この手法でナノ発泡体を作製することにより光学特性を保持し、電気特性の向上、断熱性、軽量化などが期待できる。

COP 発泡体の気泡の微細化に関する報告が少ないため、今回は COP の T_g 付近とそれ以下の温度での基礎的な発泡実験を行う。

2. 実験

・ 試料

COP : ZEONEX®E48R

(日本ゼオン株式会社製、T_g=139、比重 1.01)

ガス : 二酸化炭素

・ 実験装置

実験装置はオートクレーブ(耐圧硝子工業株式会社製)を用い、バッチ式で実験を行った。Fig.1 に実験装置の概要を示す。

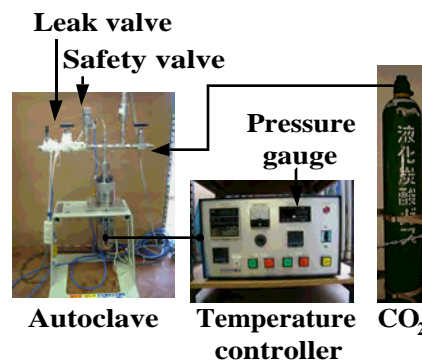


Fig.1 Schematic diagram of apparatus

・ 発泡体の作製

ホットプレスを用いて厚さ 0.5mm、直径 20mm のディスク状の COP 試料を作製した。作製した試料をオートクレーブに入れ、15MPa の圧力を印加した。発泡の温度依存性を調べるために、100、120、140 の 3 つの温度でそれぞれ二酸化炭素雰囲気下で 4 時間含浸させ、急減圧により容器内で発泡させた。

3. 発泡体の評価

発泡した試料の比重を測定した。そして、試料を液体窒素下で冷却・切断し、破断面を Scanning Electron Microscope(SEM)で観察した。撮影した写真を画像解析して平均気泡径を求めた。空隙率 V[%]は比重を用いて次式：

$$V = \frac{R - R_f}{R} \times 100 \quad (1)$$

により求めた。ここで、R は発泡前の試料の比

Osamu TAKIGUCHI*, Masataka SUGIMOTO, Takashi TANIGUCHI, Kiyohito KOYAMA
Department of Polymer Science and Engineering, Yamagata University, 4-3-16, Jonan, Yonezawa, 992-8510, Japan, Tel:0238-26-3058, Fax:0238-26-3411
E-mail: takiguti@ckpss.yz.yamagata-u.ac.jp

重、 R_f は発泡後の試料の比重である。セル密度 N_0 の見積りには、次式：

$$N_0 = 6(\rho/\rho_f - 1)_f \pi D^3 \quad (2)^2$$

を用いた。ここで、 ρ は発泡前の試料の密度、 ρ_f は発泡後の試料の密度である。密度を比重に置き換えて求めた。

4. 結果および考察

Fig.2 に各発泡温度で作製した発泡体の SEM 写真を示す。また、Table.1 に各発泡温度での比重、平均気泡径、空隙率、セル密度を示す。発泡温度が低いほど気泡径が小さくなっていることが分かる。

このことについて、以下のように考察した。100、120 は COP の T_g よりも低い十分に発泡しているのは、二酸化炭素が溶解したときに起こる可塑化効果により T_g が低下したためである。そして、100 の平均気泡径の方がより小さくなっているのは、減圧中に二酸化炭素が気泡になり可塑化効果が弱くなっていく段階で、発泡温度よりも T_g の方が低い時間が 120 よりも短いためにすぐに気泡の成長が止まるからではないかと考えられる。さらに、すぐに気泡の成長が止まるため気泡の合-があまり起こらず、セル密度が高くなったと思われる。しかし、気泡の成長が止まるために空隙率は低くなった。

また、Fig.2(c)の気泡の一つ一つの周りに多角形状の模様(凹凸)が見られる。これについて、100 の発泡体は塑性に近い温度域で発泡したため、内部に残留応力が残り、液体窒素下での切断時に応力が集中している部分から亀裂が進みこのような模様になったのではないかと推測している。

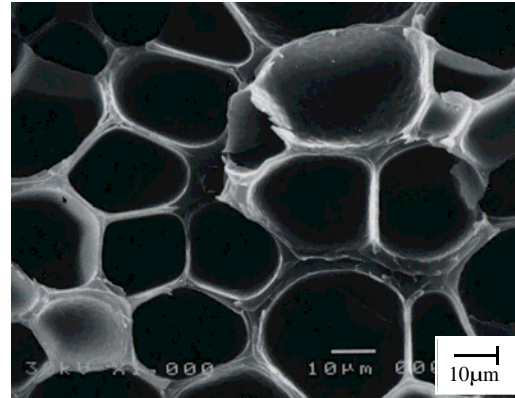
5. 結言

本研究ではマイクロセルフォームの手法を用いて COP の T_g 付近からそれ以下の温度での発泡体の作製・評価を行った。

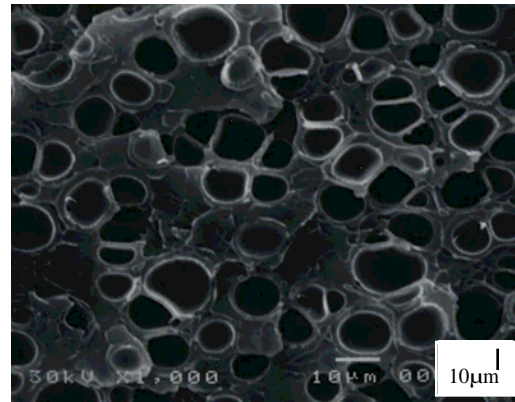
今回は、発泡の傾向を知るために、温度・圧力を大まかに振ったが、今後はより低温・高圧下での現象を観察すると共に添加剤によるセル密度の増加を行っていきたい。

参考文献

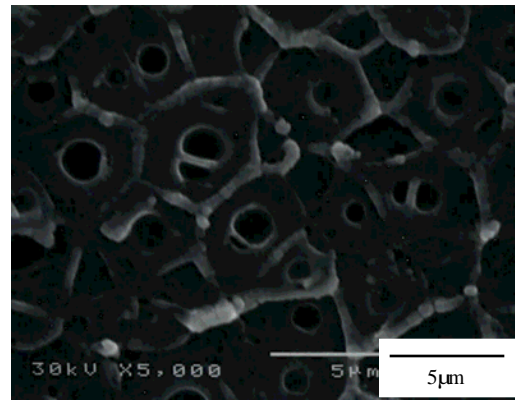
- 1)小松正明, 小原禎二, 南幸治: 成形加工 16(10), 649(2004)
- 2)新保實, Daniel F. Baldwin, Nam P. Suh: 成形加工, 6(12), 863(1994)



(a)140°C 15MPa



(b) 120°C 15MPa



(c) 100°C 15MPa

Fig.2 SEM photographs of foams produced at (a)140, (b)120, (c)100°C.

Table.1 Specific gravity, average sizes of bubbles, densities of void, and densities of cell for foams produced at 100, 120, and 140°C.

発泡温度	100	120	140
比重	0.97	0.76	0.23
平均気泡径[μm]	1.04	7.10	19.18
空隙率[%]	3.95	25.22	77.36
セル密度[個/cm ³]	7.07×10^{10}	1.80×10^9	9.25×10^8