

平成28年度

戦略的基盤技術高度化・連携支援事業

戦略的基盤技術高度化支援事業

「熱可塑性樹脂部材の均一微細発泡による高強度・軽量化を可能とする高性能発泡剤の開発」

研究開発成果等報告書

平成29年5月

担当局 近畿経済産業局

補助事業者 公立大学法人大阪府立大学

目 次

第1章 研究開発の概要

1－1	研究開発の背景・研究目的及び目標.....	2
1－2	研究体制.....	5
1－3	成果概要.....	7
1－4	当該研究開発の連絡窓口.....	10

第2章 本論

2－1	発泡剤および発泡造核剤が微分散された造粒品の製造技術の確立.....	11
2－2	発泡剤および発泡造核剤の微細化に関する研究.....	14
2－3	発泡剤の分解制御技術の確立.....	17
2－4	発泡特性の制御技術の確立.....	20
2－5	力学特性の制御技術の確立.....	28
2－6	耐久性の制御技術の確立.....	30
2－7	プロジェクトの管理・運営.....	33

最終章 全体総括

3－1	研究開発成果.....	34
3－2	今後の課題と補完研究・事業化計画.....	36

第1章 研究開発の概要

1-1 研究開発の背景・研究の目的及び目標

従来、航空宇宙分野の構造部素材として、マグネシウムやアルミニウムなどの軽金属が使用されているが、さらなる軽量化を達成するために、樹脂の複合材料の採用が進んでいる。その中でも代表的なものが、炭素繊維に熱硬化性樹脂を含浸させた CFRP である。ボーイング 787 型機では CFRP を主要構造部材に全面的に適用することで、20%の燃費向上に繋がった(第 60 回大河内記念生産特賞「航空機用炭素繊維複合材料の開発」(東レ株式会社))。一方、CFRP では、炭素繊維のコストが高く、熱硬化性樹脂を使用しているため成形に時間がかかることが難点である。

自動車分野では、燃費は車両重量にほぼ反比例(国土交通省 HP、自動車燃費)することから、各メーカーは軽量化にしのぎを削っている。現在、軽量化のために重量比で約 12%、体積比で約 50%の割合で樹脂が使用されている。その大半は熱可塑性樹脂である。

熱可塑性樹脂は、成形性、リサイクル性の点で熱硬化性樹脂よりも優れており、リサイクル性が向上すればロスが減少するため低コスト化が可能であり、省資源・省エネルギーの観点からも有利である。そのため、熱可塑性樹脂の航空宇宙分野の構造部素材としての利用が検討されている。

熱可塑性樹脂の高強度・軽量化の両立を実現する技術の一つに発泡成形技術がある。均一微細発泡が可能となれば、発泡構造による機械的強度への寄与が強化され、さらなる高強度化が可能になる。

微細発泡を可能にする成形方法として、MuCell 法 (Microcellular Foam Processing Technology) と呼ばれる発泡技術がある。これは、窒素ガスや二酸化炭素ガスを超臨界状態で熔融樹脂に注入することによって微細で均一な発泡体を得る方法であるが、この方法では大型成形への適応に課題を抱えており、設備導入コストが比較的高いと言われている。微細発泡のためのもう一つの技術として、熱膨張性マイクロカプセルが開発されているが、これは成形時の熱によりマイクロカプセルが膨張し発泡成形体を得る方法であり、膨張性マイクロカプセルが比較的高価であり、ハンドリング性や分散性に課題を抱えている。

化学発泡剤を利用した発泡技術は古くから行われてきた手法であり、通常の成形機がそのまま使用できるため汎用性の高い発泡成形方法である。しかしながら、従来の手法では均一微細発泡を実現することが困難であり、化学発泡剤を利用した均一微細発泡を可能とする制御方法とロジックの確立が望まれている。

均一微細発泡を実現するためには化学発泡剤が熱可塑性樹脂中に高度に微分散していることが必要であると考えられる。(株)ヘキサケミカルでは、熱可塑性樹脂用の顔料や添加剤を高濃度に含有

し、さらにそれらを微分散させることができる低温造粒技術を保有している。この技術により製造された造粒品を用いることで、顔料や添加剤が熱可塑性樹脂中に微分散された成形品を得ることができる。(株)ヘキサケミカルでは、この技術を利用した、化学発泡剤を高濃度に含有する造粒品を商品化したが、均一微細発泡を実現するには至っていなかった。

本事業では、発泡剤の微分散技術のさらなる高度化を進める。発泡剤自体の微細化を実施するとともに、より発泡剤が微分散された造粒品の製造技術の確立を目指す。熱可塑性樹脂中に溶解した分解ガスによる発泡は気泡核の界面で起こると考えられており、気泡核となる発泡造核剤を使用することで発泡セル数が増加するとともに、一つ一つの発泡セルの成長が抑制されるため発泡の微細化に寄与すると考えられている。本事業では、発泡造核剤の微分散技術についても高度化を進める。

射出成形の工程内でのガス発生タイミングが適切でないと、気泡が連続泡となり、発泡セルのサイズが粗大となる。そのため、発泡剤の分解制御が必要であり、適切な分解促進剤、あるいは、分解遅延剤の選択が必要である。本事業では発泡成形評価のために、射出発泡成形で一般的に使用されているコアバック成形方法を用いる。均一微細発泡を実現するためには、発泡剤濃度、発泡造核剤濃度、その他添加剤の種類等を適切に選択する配合技術、成形温度等の成形技術も重要である。これらの複合最適解を求め、従来で達し得なかった化学発泡剤による均一微細発泡を実現し、軽量かつ高強度・高耐久性の材料の創成を目指す。

本事業の具体的な技術目標値を以下に示す。

【1】発泡剤および発泡造核剤の微分散技術の確立

【1-1】発泡剤および発泡造核剤が微分散された造粒品の製造技術の確立

配合と造粒プロセスの最適化により、以下の目標を達成する。

発泡剤分散粒子径 $5\mu\text{m}$ 以下

発泡造核剤分散粒子径 $1\mu\text{m}$ 以下

【1-2】発泡剤および発泡造核剤の微細化に関する研究

粉砕プロセスの最適化により、以下の目標を達成する。

発泡剤粒子径 $2\mu\text{m}$ 以下

発泡造核剤粒子径 $0.5\mu\text{m}$ 以下

【2】射出成型における均一微細発泡技術の確立

【2-1】発泡剤の分解制御技術の確立

発泡剤の分解における反応の解析を行う。適切な分解促進剤および遅延剤の選定により、分解速

度を 150～250℃の温度範囲で制御する。

【2-2】発泡特性の制御技術の確立

発泡剤の微分散、発泡剤の配合、成形の最適化により、射出成型における発泡セルサイズ 10 μ m 以下を達成する。

【2-3】力学特性の制御技術の確立

樹脂およびフィラーの選定により、射出成型における発泡特性を維持しつつ、高強度を維持したまま 20%軽量化を達成する。衝撃強度として、4J 以上を達成する。

【2-4】耐久性の制御技術の確立

樹脂、フィラー、および、耐候剤の選定により、サンシャインウェザーメーター1,000 時間経過後の引張強度保持率 90%以上を達成する。

用語説明

【化学発泡剤】

樹脂に混合し発泡体を得るための薬品のうち、熱分解によりガスを発生する化合物を指す。代表的な化学発泡剤として、有機化合物ではアゾジカルボンアミド(以下、ADCA)、無機化合物では炭酸水素ナトリウム(重曹)が知られており、それぞれ窒素ガス、二酸化炭素ガスを発生する。

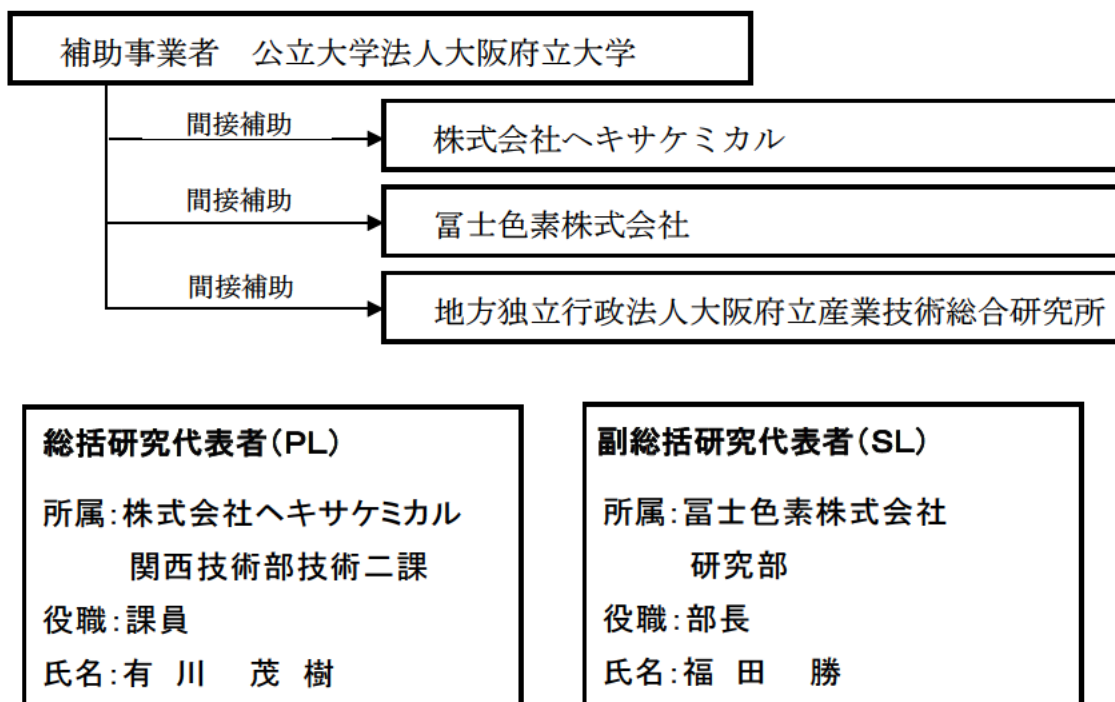
【コアバック成形】

ムービングキャビティー法とも呼ばれ、キャビティー(金型)の容積が可変である金型を用いる。肉厚成形などの他、射出発泡成形に応用されている技術であり、発泡性溶融樹脂を充填するときにはキャビティー容積を小さくしておき、充填後にキャビティー容積を拡大することで積極的に気泡発生、拡大を促進させる成形方法である。溶融樹脂が金型接触するときにスキン層が形成されるため、表面外観が良好な発泡成形体を得られる。

1－2 研究体制

(1) 研究組織及び管理体制

研究組織



管理体制

【補助事業者】

公立大学法人大阪府立大学

氏 名	所属・役職	実施内容（番号）
角 谷 佳 則	地域連携研究機構 研究支援課 課長	事業管理
日 高 伴 紀	地域連携研究機構 研究支援課 主査	事業管理

(2) 研究員

【補助事業者】

公立大学法人大阪府立大学

氏 名	所属・役職	実施内容（番号）
中 澄 博 行	21世紀科学研究機構 特認教授	【2-1】
前 田 壮 志	大学院工学研究科 助教	【2-1】

【間接補助事業者】

株式会社ヘキサケミカル

氏 名	所属・役職	実施内容（番号）
有川 茂樹	関西技術部 技術二課 課員	【1-1、-2】【2-1、-2、-3、-4】 【1-1、-2】【2-3】 【1-1、-2】【2-3】 【1-1、-2】【2-1、-2、-3】
中川 賢彦	関西技術部 技術二課 課長	
遠藤 智	関西技術部 技術二課 主任	
網谷 仁志	関西技術部 技術二課 課員	

富士色素株式会社

氏 名	所属・役職	実施内容（番号）
福田 勝	研究部 部長	【1-2】

地方独立行政法人大阪府立産業技術総合研究所

氏 名	所属・役職	実施内容（番号）
櫻井 芳昭	研究管理監	【2-1、-4】
中橋 明子	繊維・高分子科 主任研究員	【2-1、-4】

（３） 研究協力者（アドバイザー）

ユニチカ株式会社 樹脂生産開発部

エンブラ開発グループ マネージャー 祢宜 行成

永和化成工業株式会社 技術開発部

技術開発グループ 開発チームリーダー 山田 訓寛

永和化成工業株式会社 技術開発部

技術開発グループ 開発チーム 研究員 岩崎 大

1-3 成果概要

本研究開発では、熱可塑性樹脂の均一微細発泡技術を確立し、航空宇宙分野および自動車分野で求められている軽量化・高性能化・安全性および耐久性を実現できる構造部素材の創生に取り組んだ。

本研究開発により、下記の成果を得た。

【1】発泡剤および発泡造核剤の微分散技術の確立

【1-1】発泡剤および発泡造核剤が微分散された造粒品の製造技術の確立

有機系化学発泡剤として ADCA、無機系化学発泡剤として重曹が微分散された造粒品の製造プロセスを検討した。ヘキサケミカルの独自技術である低温造粒装置を用いて発泡剤と発泡助剤、およびポリエチレンワックスとの造粒品を製造し、樹脂ペレットと共に二軸押出機で熔融混練することで、目標である発泡剤分散粒子径： $5\mu\text{m}$ 以下を満たす発泡剤造粒品の製造が可能となった。

発泡造核剤として炭酸カルシウムあるいはタルクが微分散された造粒品の製造プロセスを検討した。発泡造核剤と樹脂ペレットを二軸押出機で熔融混練することで、炭酸カルシウムを用いた場合において、目標である発泡剤分散粒子径： $1\mu\text{m}$ 以下を満たす発泡造核剤造粒品の製造が可能となった。

【1-2】発泡剤および発泡造核剤の微細化に関する研究

発泡剤として ADCA および重曹の微細化品の製造プロセスの検討をした。発泡剤をジェットミルを用いて乾式粉碎することで、発泡剤粒子径： $3\mu\text{m}$ 以下を満たす発泡剤粉碎品を得た。さらに、乾式粉碎した ADCA について、ビーズミルを用いて再度粉碎した。ビーズミルを用いた湿式粉碎では適切な分散剤の選択が重要であり、分散剤として水溶性高分子系分散剤を用いることで、目標である発泡剤粒子径： $2\mu\text{m}$ 以下を満たす発泡剤の製造が可能となった。

発泡造核剤として炭酸カルシウム、タルクおよびシリカの微細化品の製造プロセスを検討した。発泡造核剤をビーズミルを用いて粉碎することで、炭酸カルシウムあるいはシリカを用いた場合において、目標である発泡剤粒子径： $0.5\mu\text{m}$ 以下を満たす発泡造核剤の製造が可能となった。

【2】射出成型における均一微細発泡技術の確立

【2-1】発泡剤の分解制御技術の確立

発泡剤の分解挙動を示差熱重量(以下、TG-DTA)測定により評価した。ADCA 単体では $220\sim 230^{\circ}\text{C}$ に分解に伴う発熱ピークが観察された。ADCA に発泡助剤として亜鉛系化合物を添加すると分解温

度が 10～50℃低下し、発泡助剤として尿素を添加すると分解温度が 70～80℃低下した。以上のことから、適切な発泡助剤の選択により 150℃～230℃において ADCA の分解を制御することが可能となった。さらに、ADCA 以外の発泡剤を適切に選択することで、目標である 150～250℃において発泡剤の分解を制御することが可能となった。

【2-2】発泡特性の制御技術の確立

ベース樹脂にポリプロピレンを用い、コアバック射出発泡成形により発泡成形体を得た。発泡成形体の発泡状態をマイクロスコープを用いて観察し、発泡セルサイズを測定した。発泡剤として ADCA と重曹を特定の比率で併用することが、発泡セルの均一微細化に有効であることが見出された。さらに、適切な結晶核剤と発泡造核剤を選択することでさらなる発泡セルの均一微細化が可能となり、目標である発泡セルサイズ：10 μ m 以下は満たさないものの発泡セルサイズ：10 μ m 台前半まで発泡微細化した発泡成形体の製造が可能となった。

発泡状態が光学特性へ与える影響を紫外-可視-近赤外分光光度計で評価した。発泡成形体では未発泡体と比較して可視～近赤外領域において分光反射率が向上し、発泡セルが微細であり発泡セル数が多いほど分光反射率の向上幅が大きいことが明らかとなった。近赤外光の反射率が高い材料は遮熱性が高く、本研究開発で得られた微細発泡成形体は遮熱用途での利用も期待される。

【2-3】力学特性の制御技術の確立

発泡成形体の落錘衝撃強さを測定し、力学特性を評価した。発泡セルサイズが微細なほど落錘衝撃強さは高くなる傾向が明らかになったが、未発泡品と比較してその値は劣る結果となった。そのため、落錘衝撃強さの向上のためには、ベース樹脂自体の落錘衝撃強さの向上が必要となる。ベース樹脂にスチレン系熱可塑性エラストマーを配合したブロックポリプロピレンを用いることで落錘衝撃強さが改善し、目標である発泡体での落錘衝撃強さ：4J 以上を達成する発泡成形体の製造が可能となった。

【2-4】耐久性の制御技術の確立

発泡成形体の耐候促進試験を実施し、引張強度を測定することで耐久性を評価した。耐候促進試験はサンシャインウェザーメーターの約 3 倍の照射強度を持つスーパーキセノンウェザーメーターを用いた。発泡成形体の引張強度維持率は未発泡品と比較し若干高いものの、耐候促進 200 時間で引張強度維持率は 90%未満となった。耐久性の向上のために、発泡成形体にカーボンブラック、酸化防止剤、耐光剤、および紫外線吸収剤を配合したところ、目標であるサンシャインウェザーメー

ター1,000 時間相当経過後の引張強度保持率:90%以上を達成する発泡成形体の製造が可能となった。

研究成果総括

本プロジェクトでは、発泡剤および発泡造核剤の微分散技術の確立に成功した。射出成型における均一微細発泡技術の確立では、配合を最適化することにより、目標とする発泡セルサイズ: $10\mu\text{m}$ 以下は満たさないものの発泡セルサイズ: $10\mu\text{m}$ 台前半まで発泡微細化した発泡成形体の製造が可能となった。得られた発泡成形体は、実用に耐えうる高い力学特性、耐久性を有していることが確認された。

なお、本プロジェクトにより得られた知見を基に下記特許 1 件を出願した。

- ・特願 2017-031240 「発泡成形用熱可塑性樹脂組成物および発泡体の製造方法」

1－4 当該研究開発の連絡窓口

【プロジェクト全体に関すること】

公立大学法人大阪府立大学

研究推進本部 研究推進課

課長補佐 日高 伴紀

電話：072-254-9686

FAX：072-254-9874

E-mail：thidaka@ao.osakafu-u.ac.jp

【研究開発内容に関すること】

株式会社ヘキサケミカル

関西技術部 技術二課

課員 有川 茂樹

電話：072-966-3011

FAX：072-966-3320

E-mail：s-arikawa@hexa-chem.co.jp

第2章 本論

2-1 発泡剤および発泡造核剤が微分散された造粒品の製造技術の確立

【目的】

発泡成形において発泡剤の分散が十分でない場合、熔融樹脂中における分解ガス濃度に偏析が生じ、発泡セルサイズが均一とならないばかりか、分解ガス濃度が一定以上となる箇所においては粗大なボイドが生じる可能性がある。また、発泡の起点となる発泡造核剤についても分散が十分でない場合、発泡造核剤が密集している箇所では発泡セルの生成が過大となり発泡セル同士の合一が進み、結果として発泡セルサイズが粗大となる可能性がある。そのため、均一微細な発泡成形を実現するためには発泡剤および発泡造核剤の微分散が重要であると考えられる。本項目では、発泡剤および発泡造核剤が微分散された造粒品の製造技術の確立を目指す。

【実験方法】

造粒品の製造

(株)ヘキサケミカルの独自技術である低温造粒装置を用いて、発泡剤、発泡助剤およびポリエチレンワックスの造粒品を製造した。得られた造粒品と熱可塑性樹脂を、二軸押出機を用いて熔融混練することで発泡剤造粒品を得た。

発泡造核剤と熱可塑性樹脂を、二軸押出機を用いて熔融混練することで発泡造核剤造粒品を得た。

分散粒子径の測定

次の2通りの方法のどちらかにより分散粒子径を測定した。

1. 延伸フィルム法

熱プレス機を用いて造粒品の延伸フィルムを作製した。作製した延伸フィルムをマイクロスコープで観察し、30点の粒子の円相当径を無作為に測定し、その平均を分散粒子径とした。

2. 走査型電子顕微鏡(以下、SEM)観察法

造粒品をSEMで観察し、10点の粒子の円相当径を無作為に測定し、その平均を分散粒子径とした。

【研究開発成果】

発泡剤造粒品

表1に示す各種グレード、粒子径の発泡剤を含有する発泡剤造粒品を作製した。発泡剤名の末尾に「J」の表示がある材料は対応する発泡剤をジェットミルを用いて粉碎した微細化品であることを

示す。また、発泡剤濃度は 20wt% であり、発泡助剤は発泡剤に対し 10wt% の比率で添加した。得られた発泡剤造粒品に関して、延伸フィルム法にて分散粒子径を測定したところ、いずれの発泡剤造粒品についても良好な分散状態であることが確認できた。中でも、ADCA-MB-HJ、ADCA-MB-IJ、重曹-MB-AJ については、目標である発泡剤分散粒子径：5 μm 以下を達成した。ADCA-MB-HJ の外観写真、および延伸フィルムのマイクロ스코プ画像を図 1 に示す。

表 1 作成した発泡剤造粒品

品名	発泡剤	原体粒子径 (μm)	発泡助剤	ベース樹脂	分散粒子径 (μm)
ADCA-MB-A	ADCA-A	7.9	St-Zn	LDPE	6.9
ADCA-MB-H	ADCA-H	6.6	St-Zn	LDPE	7.2
ADCA-MB-HJ	ADCA-HJ	2.3	St-Zn	LDPE	4.7
ADCA-MB-I	ADCA-I	24.3	St-Zn	LDPE	25.6
ADCA-MB-IJ	ADCA-IJ	2.9	St-Zn	LDPE	4.5
重曹-MB-A	重曹-A	11.3	-	LDPE	10.4
重曹-MB-AJ	重曹-AJ	3.9	-	LDPE	4.1
重曹-MB-E	重曹-E	11.8	-	LDPE	11.9
重曹-MB-EJ	重曹-EJ	3.7	-	LDPE	7.0

* 表中の略語は各々下記の化合物を示す。

- St-Zn：ステアリン酸亜鉛
- LDPE：低密度ポリエチレン

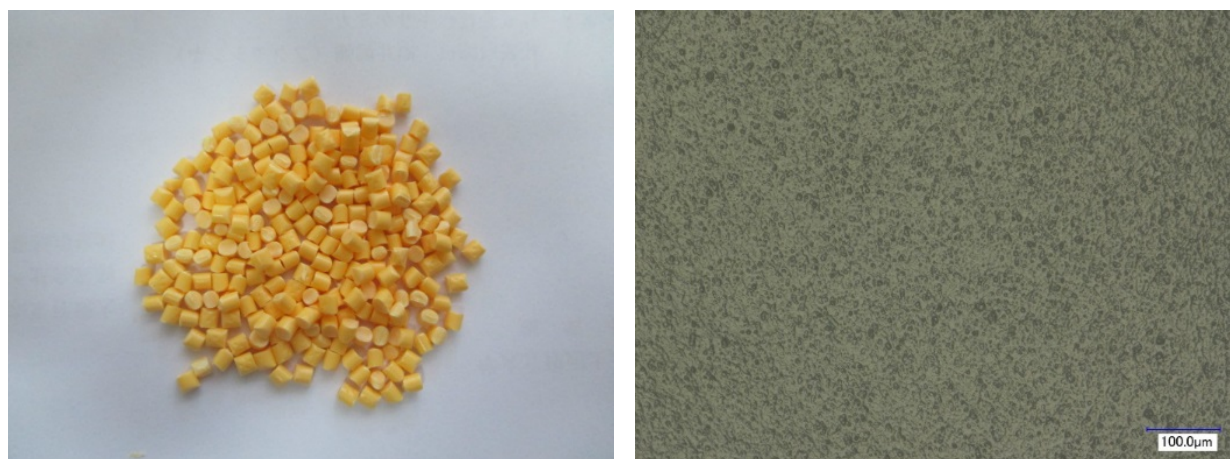


図 1 ADCA-MB-HJ の外観写真(左)、および延伸フィルムのマイクロ스코プ画像(右)

発泡造核剤造粒品

表 2 に示す各種グレードの発泡造核剤を含有する発泡造核剤造粒品を作製した。得られた発泡造核剤造粒品に関して、SEM 観察法にて分散粒子径を測定したところ、発泡造核剤として炭酸カルシ

ウムを用いた炭酸カルシウム-MB-C では良好な分散状態が確認され、目標である発泡造核剤分散粒子径：1 μ m 以下を達成した。一方、発泡剤としてタルクを用いたタルク-MB-C ではやや分散不良となる箇所が見られた。炭酸カルシウムは表面を脂肪酸で処理していること、および、タルクは平板状であるのに対し炭酸カルシウムは球状であることが分散に有利に働いているものと推測している。炭酸カルシウム-MB-C の外観写真、および SEM 画像を図 2 に示す。

表 2 作成した発泡剤造粒品

品名	発泡剤	原体粒子径 (μ m)	ベース樹脂	分散粒子径 (μ m)
炭酸カルシウム-MB-C	炭酸カルシウム-C	0.15	PP	0.30
タルク-MB-A	タルク-A	11.3	PP	7.7
タルク-MB-C	タルク-C	2.5	PP	4.4

* 表中の略語は各々下記の化合物を示す。

・ PP : ポリプロピレン

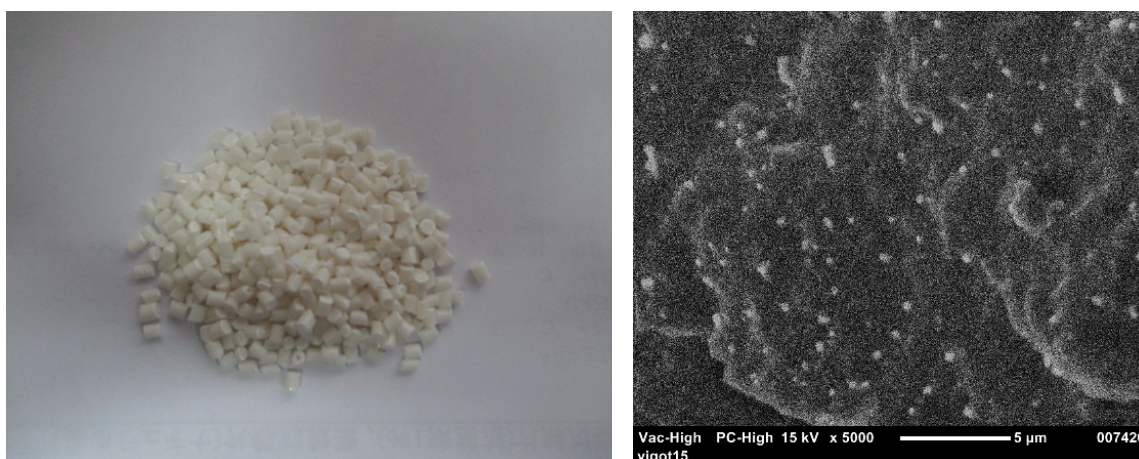


図 2 炭酸カルシウム-MB-C の外観写真(左)、および SEM 画像(右)

2-2 発泡剤および発泡造核剤の微細化に関する研究

【目的】

発泡剤および発泡造核剤が微分散された造粒品の製造のためには、各々自体が十分に微細化されていることが重要である。本項目では、発泡剤および発泡造核剤の微細化技術の確立を目指す。

【実験方法】

ジェットミルを用いた乾式粉砕

発泡剤を供給速度：300～800g/h でジェットミルに供給し、粉砕圧力：0.6～0.7MPa で粉砕することで乾式粉砕品を得た。

ビーズミルを用いた湿式粉砕

発泡剤または発泡造核剤：15～30%、分散剤：2～10%、消泡剤：0～0.2%を分散媒：水に分散し、分散メディア：0.03～1.0mm 径のジルコニアビーズを加え、1 時間振とうすることで湿式粉砕品を得た。

粒子径の測定

非水溶性物質に関しては、水を分散媒としたレーザー回折式粒度分布測定装置を用いて粒度分布を測定し、D50 粒子径(メジアン径)を粒子径とした。

水溶性物質に関しては、SEMを用いた電顕観察画像より 30 点の粒子の円相当径を無作為に測定し、その平均を粒子径とした。

【研究開発成果】

発泡剤の微細化

表 2 に示す各種グレードの発泡剤に関して、ジェットミルを用いた乾式粉砕を実施し、粒子径が 2～4 μm である乾式粉砕品を得た。

表 2 発泡剤のジェットミルを用いた乾式粉碎

乾式粉碎前		乾式粉碎後	
品名	粒子径(μm)	品名	粒子径(μm)
ADCA-H	6.6	ADCA-HJ	2.3
ADCA-I	24.3	ADCA-IJ	2.9
重曹-A	11.3	重曹-AJ	3.9
重曹-E	11.8	重曹-EJ	3.7

乾式粉碎により得られた乾式粉碎発泡剤：ADCA-IJ に関して、ビーズミルを用いた湿式粉碎を検討した。ビーズミルを用いた湿式粉碎では発泡剤粒子の微細化に伴い分散系の粘度上昇および気泡が生じ、ビーズの流動が阻害されるため、分散剤の選択が重要である。低分子系および高分子系の種々の分散剤を用いて分散性および流動性を検討した結果、水溶性高分子系分散剤が最適であることが見出された。

水溶性高分子系分散剤：分散剤-1～4 を用いた分散系において、ビーズミルを用いた湿式粉碎を実施した(表 3)。分散剤-1～4 はけん化度に違いがあり、分散剤-2 を用いた分散系で発泡剤は最も微細化し、目標である発泡剤粒子径： $2\mu\text{m}$ 以下を達成した。

表 3 水溶性高分子系分散剤系でのビーズミルを用いた湿式粉碎による ADCA の微細化

No.		1	2	3	4
分散剤		分散剤-1	分散剤-2	分散剤-3	分散剤-4
ビーズ径	mm	0.8-1.0	0.8-1.0	0.8-1.0	0.8-1.0
粒子径D50	μm	2.3	1.1	1.6	1.9
粒子径D90	μm	4.8	2.9	3.6	4.2
粒子径D99	μm	10.9	7.3	10.1	10.8

さらに、表 4 に示す処理条件について検討した。粒径の小さいビーズを用いることでさらなる発泡剤の微細化が可能となり、処理時間を長くすることで粒子径： $0.33\mu\text{m}$ まで微細化することが可能となった。さらに、得られた分散系を希釈して再度ビーズミル処理を実施することで粗粒子を低減することが可能となった。

表 4 ADCA のビーズミル処理条件の検討

No.		5	6	7	8	9	10	11
分散剤		分散剤-2	分散剤-2	分散剤-2	分散剤-2	分散剤-2	分散剤-2	分散剤-2
処理方法		通常	通常	通常	通常	処理時間 2倍	No.9を 希釈	No.9を 希釈
ビーズ径	mm	0.5	0.3	0.1	0.05	0.05	0.05	0.03
粒子径D50	μm	0.83	0.78	0.49	0.51	0.33	0.31	0.31
粒子径D90	μm	2.6	2.5	1.6	1.7	0.91	0.67	0.70
粒子径D99	μm	6.9	5.3	5.2	5.2	5.0	3.6	3.6

発泡造核剤の微細化

表 5 に示す各種グレードの発泡造核剤について、ビーズミルを用いた湿式粉碎を検討した。発泡造核剤のビーズミル処理では ADCA の処理時のような分散系の粘度上昇および気泡の発生は生じなかった。その結果、炭酸カルシウム、シリカについては、目標である発泡造核剤粒子径： $0.5\mu\text{m}$ 以下を達成した。

表 5 発泡造核剤のビーズミル処理

品名	粉碎前粒子径(μm)	粉碎後粒子径(μm)
炭酸カルシウム-B	0.70	0.25
タルク-A	11.3	12.2
シリカ-A	0.82	0.20

2-3 発泡剤の分解制御技術の確立

【目的】

射出成形の工程内でのガス発生タイミングが適切でないと、気泡が連続泡となり、発泡セルのサイズが粗大となる。そのため、発泡剤の分解制御が必要であり、適切な発泡助剤(分解促進剤、あるいは、分解遅延剤)の選択が重要である。TG-DTA 測定を実施することで発泡剤の分解挙動を調べることができる。本項目では発泡剤として ADCA を用い、適切な発泡助剤を選択すること、もしくは、ADCA 以外の適切な発泡剤を選択することで発泡剤の分解温度制御を目指す。

【実験方法】

分解温度の測定

発泡剤と発泡助剤を 50mL ポリ瓶に計 6~12g 精秤し、ペイントシェーカーを用いて 10 分間振とう混合することで測定用サンプルを得た。ただし、発泡剤単体の測定に関しては、原体をそのまま測定に供した。測定用サンプルに関して、窒素ガス下、サンプル重量：1~3mg、昇温速度：10℃/min の条件で TG-DTA 測定を実施した。分解に伴う発熱、もしくは吸熱ピーク温度を発泡剤の分解温度とした。

【研究開発成果】

ADCA の熱分解挙動

ADCA-A の TG-DTA 曲線を図 3 に示す。227℃に ADCA の分解に伴う発熱ピークが観察され、また、247℃に ADCA の分解生成物の 2 次分解に伴う吸熱ピークが観察された。

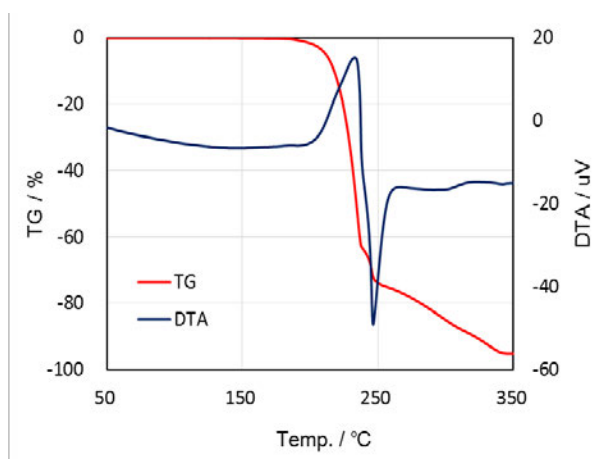


図 3 ADCA-A の TG-DTA 曲線

発泡助剤の効果

ADCA-A に各種発泡助剤を添加して分解特性への影響を調べた(表 6)。発泡助剤としてステアリン酸亜鉛を 5wt% 添加した場合、ADCA-A の分解温度が 213℃ に低温シフトした。さらに、ステアリン酸亜鉛の添加量を 5wt% から 20wt% に増加させた場合、分解温度はさらに低温シフトし 189℃ となった。一方、その他のステアリン酸金属塩では若干分解温度が低下するものもあったが、ステアリン酸亜鉛と比較すると分解温度の大きな変化は見られなかった。また、発泡助剤として酸化亜鉛を用いた場合も若干の分解温度の低温シフトが見られ、分解温度は 221℃ となった。さらに、尿素を用いた場合は分解温度が 155℃ まで大きく低温シフトすることが明らかになった。

表 6 発泡助剤の効果

No.	12	13	14	15	16	17	18	19
発泡助剤	–	St-Al	St-Mg	St-K	St-Zn	St-Zn	ZnO	尿素
添加量(wt%)	–	5	5	5	5	20	5	5
分解温度(℃)	227	223	225	229	213	189	221	155

* 表中の略語は各々下記の化合物を示す。

- St-Al : ステアリン酸アルミニウム
- St-Mg : ステアリン酸マグネシウム
- St-K : ステアリン酸カリウム
- St-Zn : ステアリン酸亜鉛
- ZnO : 酸化亜鉛

ADCA のグレードおよび粒径の効果

表 7 に示す 2 グレード、各々の未処理品とジェットミル粉碎品の ADCA について、発泡助剤にステアリン酸亜鉛を添加して TG-DTA 測定を実施した。グレードおよび粒子径の差異による分解温度への影響は確認されなかった。

表 7 ADCA のグレードおよび粒径の効果

No.	20	21	22	23
発泡剤	ADCA-H	ADCA-HJ	ADCA-I	ADCA-IJ
粒子径(μm)	6.6	2.8	24.3	2.9
発泡助剤	St-Zn	St-Zn	St-Zn	St-Zn
添加量(wt%)	10	10	10	10
分解温度(℃)	215	214	217	217

発泡剤の種類による効果

表 8 に示す各種の発泡剤について、TG-DTA 測定を実施した。N,N'-ジニトロソペンタメチレンテトラミン(以下、DPT)、および 4,4'-オキシビス(ベンゼンスルホニルヒドラジド)(以下、OBSh)については分解に伴う発熱ピークが確認された。一方、重曹、およびヒドラジカルボンアミド(以下、HDCA)については分解に伴う吸熱ピークが確認された。重曹に関しては 2 グレード、各々の未処理品とジェットミル粉碎品で測定を実施したが、グレードにより分解温度にやや差異があり、重曹-A に関しては粉碎処理により分解温度の低下が確認された。

表 8 発泡剤の種類による効果

No.	24	25	26	27	28	29	30
発泡剤	重曹-A	重曹-AJ	重曹-E	重曹-EJ	HDCA-A	DPT-A	OBSh-A
粒子径(μm)	11.3	3.9	11.8	3.7	—	—	—
発泡助剤	—	—	—	—	—	—	—
分解温度($^{\circ}\text{C}$)	155	143	149	148	245	203	171

造粒品とすることによる効果

2-1 項で作製した各種発泡剤造粒品の TG-DTA 測定を実施した(表 9)。ADCA の造粒品は発泡剤に対し、10wt%のステアリン酸亜鉛が発泡助剤として配合されており、No.20～23 の発泡剤+発泡助剤混合物を樹脂中に含有させたものである。ADCA の造粒品はいずれも、対応する粉体と比べ分解温度が 25～35 $^{\circ}\text{C}$ 低下した。これは造粒品のマトリックス樹脂が温度上昇に伴い融解し、発泡剤および発泡助剤が融解樹脂中で流動することにより接触機会が増加することで助剤効果が促進されたためである。一方、重曹の造粒品では、対応する粉体と比べ分解温度が 10～20 $^{\circ}\text{C}$ 上昇することが確認された。

表 9 造粒品とすることによる効果

No.	31	32	33	34
品名	ADCA-MB-H	ADCA-MB-HJ	ADCA-MB-I	ADCA-MB-IJ
原体粒子径(μm)	6.6	2.3	24.3	2.9
発泡助剤	Zn-St	Zn-St	Zn-St	Zn-St
分解温度($^{\circ}\text{C}$)	182	184	187	191

No.	35	36	37	38
品名	重曹-MB-A	重曹-MB-AJ	重曹-MB-E	重曹-MB-EJ
原体粒子径(μm)	11.3	3.9	11.8	3.7
発泡助剤	—	—	—	—
分解温度($^{\circ}\text{C}$)	167	160	167	161

以上の検討より、適切な発泡剤、発泡助剤およびその添加量を選択することにより目標である 150～250 $^{\circ}\text{C}$ において発泡剤の分解を制御することが可能となった。

2-4 発泡特性の制御技術の確立

【目的】

熱可塑性樹脂の均一微細発泡の実現のためには、適切なベース樹脂、発泡剤、発泡造核剤、およびその他添加剤を適切な添加量で選択する配合技術が不可欠である。本項目では、本研究開発で得られた発泡剤造粒品、および発泡造核剤造粒品を用い、均一微細発泡を可能とする発泡制御技術の確立を目指す。

【実験方法】

材料

表1に示した発泡剤造粒品、表2に示した発泡造核剤造粒品のほか、表10に示すベース樹脂、エラストマー、結晶核剤、着色剤を使用した。

表10 使用したベース樹脂、結晶核剤および着色剤

区分		品名	備考
ベース樹脂		ブロックPP-A	
		ブロックPP-B	
エラストマー		スチレン系エラストマー	
結晶核剤		結晶核剤-A	ノニール系化合物10%含有マスターバッチ。融点or軟化点：N.D.
		結晶核剤-B	ソルビトール系化合物。融点or軟化点：260-265℃。
		結晶核剤-C	ソルビトール系化合物。融点or軟化点：200-220℃。
		結晶核剤-D	リン酸エステル系化合物。融点or軟化点：≥400℃。
		結晶核剤-E	(主成分)リン酸エステル系化合物。融点or軟化点：≥210℃。
		結晶核剤-F	アミド系化合物。融点or軟化点：>400℃。
着色剤	造粒品	CB-MB	カーボンブラック40%含有マスターバッチ。
	粉状	遮熱用白色顔料	

コアバック射出発泡成形

ベース樹脂、結晶核剤、発泡造核剤造粒品および粉状着色剤を、単軸押出機を用いて熔融混練することでベース樹脂造粒品を作製した。ただし、結晶核剤、発泡造核剤造粒品または粉状着色剤を添加しない配合では、ベース樹脂は熔融混練せずそのまま用いた。得られたベース樹脂造粒品、発泡剤造粒品および着色剤造粒品を、射出成形機に供給し、熔融混練後、コア可動式金型(150×150mm 平板形状)に充填し、充填完了後すぐにコアバックを開始することで減圧・発泡させ、発泡成形体を得た。

発泡倍率の算出

射出成形時にコアバックをしないことにより未発泡体を作製した。発泡成形体、および未発泡体の成形体厚みをデジタルマイクロメーターで測定し、発泡体の成形体厚みを未発泡体の成形体厚みで除すことにより発泡倍率を算出した。

発泡セルサイズの測定

発泡成形体をカッターで切断し、切断面をマイクロスコープで観察した。なお、着色剤として CB・MB が添加されていない成形体については切断面を黒色マジックインキで着色して観察した。切断面の模式図を図 4 に示す。成形体表層の発泡が存在しない領域をスキン層、中心部の発泡が存在する領域を発泡層とする。発泡層のうち、スキン層との境界から内側に $150\mu\text{m}$ までの領域をスキン層近傍部、それ以外の領域をコア部とする。スキン層近傍部については 20 点、コア部については 30 点もしくは 100 点の発泡セルの円相当径を無作為に測定し、その平均を各々の発泡セルサイズとした。

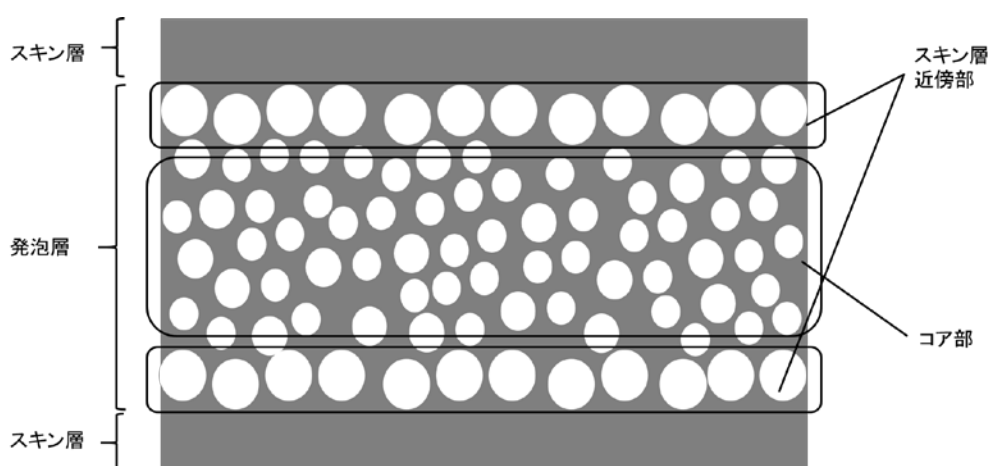


図 4 発泡成形体の切断面の模式図

日射反射率の測定

成形体の分光反射率を紫外-可視-近赤外分光光度計で測定し、JIS K5602:2008 に示される式(1)に従って日射反射率を算出した。なお、近紫外および可視光域とは $300\sim 780\text{nm}$ 、近赤外域とは $780\sim 2,500\text{nm}$ の波長領域を指す。

$$\rho_e = \frac{\sum_{\lambda}[(E_{\lambda} \times \Delta\lambda) \times \rho(\lambda)]}{\sum_{\lambda}(E_{\lambda} \times \Delta\lambda)} \quad (1)$$

ここに、

ρ_e : 日射反射率(%)

$\rho(\lambda)$: 分光反射率(%)

$E\lambda \times \Delta\lambda$: 基準太陽光の重価係数(W/m²)

λ : 波長(nm)

【研究開発成果】

発泡剤の種類の効果

発泡剤として ADCA-MB-H または 重曹-MB-EJ を単独で用いたコアバック射出発泡成形を実施し発泡特性を評価した(表 11)。各発泡体の発泡断面のマイクロスコープ画像を図 5 に示す。発泡剤として ADCA-MB-H を用いた場合の方が重曹-MB-EJ を用いるよりも全体的に発泡セルが微細となることが確認された。また、ADCA-MB-H を用いた場合はスキン層近傍部の発泡セルがコア部と比較し粗大になるのに対し、重曹-MB-EJ を用いた場合は逆にコア部の発泡セルがスキン層近傍部の発泡セルよりも粗大になった。これは ADCA の分解ガスが窒素ガスであるのに対し、重曹の分解ガスが二酸化炭素ガスであることが関連していると推測している。

表 11 発泡剤の種類の効果

No.			39	40
ブロックPP-B	wt%		98	98
ADCA-MB-H	wt%		2	–
重曹-MB-EJ	wt%		–	2
発泡倍率(倍)	倍		1.18	1.14
発泡セル サイズ	スキン層近傍部	μm	56	48
	コア部	μm	29	74

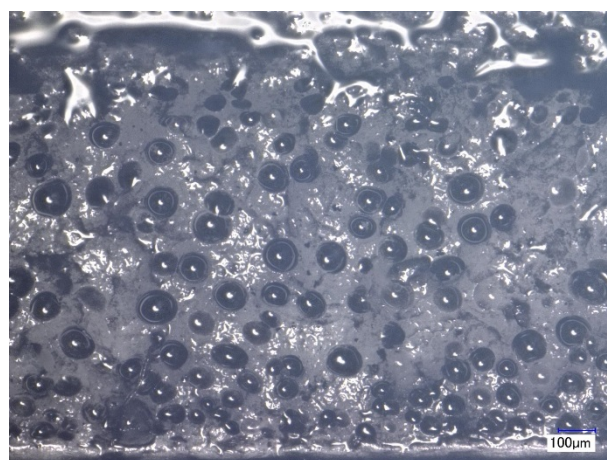
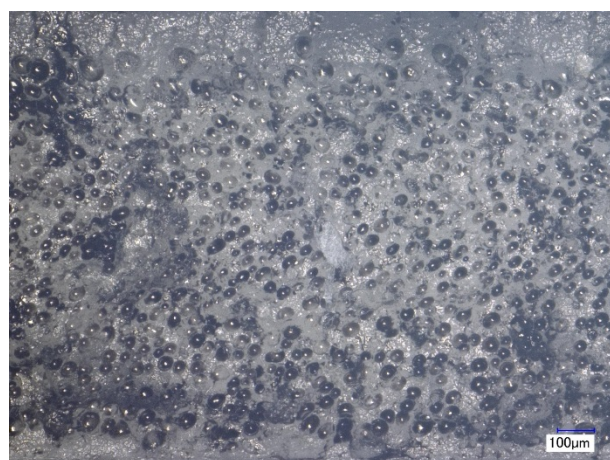


図 5 各発泡成形体の発泡断面(左 : No.39、右 : No.40)

発泡剤を併用する効果

発泡剤として ADCA-MB-H と重曹-MB-EJ を併用したコアバック射出発泡成形を実施し発泡特性を評価した(表 12)。発泡剤として ADCA-MB-H を単独で使用する場合と比較し、重曹-MB-EJ の添加率が増えるにつれてコア部、スキン層近傍部とも発泡セルサイズの微細化が進むとともに発泡セルサイズの均一性が増し、ある一定以上になるとコア部の発泡セルサイズが粗大となった。発泡剤を特定の比率で併用することで発泡セルサイズの均一性が増したのは、各々の発泡剤の分解ガスである窒素ガスと二酸化炭素ガスがうまくバランスしたためであると推測している。また、重曹発泡剤に含まれる有機酸系化合物が発泡造核剤として働くため発泡セルサイズの微細化が進んだものと推測している。以上の結果より、ADCA：重曹=2：1～1：3 の比率で発泡剤を併用することにより、発泡セルの均一微細化が可能となることを見出された。

表 12 発泡剤を併用する効果

No.			41	42	43	44	45	46
ブロックPP-B		wt%	90	91	90	88	88	88
ADCA-MB-H		wt%	3	2	2	2	1.5	1
重曹-MB-EJ		wt%	1	1	2	4	4.5	5
結晶核剤-A		wt%	5	5	5	5	5	5
CB-MB		wt%	1	1	1	1	1	1
発泡倍率(倍)		倍	1.20	1.18	1.20	1.21	1.19	1.18
発泡セル サイズ	スキン層近傍部	μm	28	22	21	20	16	16
	コア部	μm	20	21	15	17	21	29

発泡剤のグレードの効果

発泡剤として各種グレードの ADCA および重曹の造粒品を用いたコアバック射出発泡成形を実施し発泡特性を評価した(表 13)。グレードの組み合わせでは、ADCA-MB-H と重曹-MB-EJ の組み合わせが最も発泡セルの微細化につながった。発泡剤のグレードにより処理状態や添加剤に相違があり、それが発泡特性の相違につながっているものと推測している。

表 13 発泡剤のグレードの効果

No.			43	47	48
ブロックPP-B		wt%	90	90	90
ADCA-MB-H		wt%	2	-	2
ADCA-MB-I		wt%	-	2	-
重曹-MB-AJ		wt%	-	-	2
重曹-MB-EJ		wt%	2	2	-
結晶核剤-A		wt%	5	5	5
CB-MB		wt%	1	1	1
発泡倍率(倍)		倍	1.20	1.18	1.20
発泡セル サイズ	スキン層近傍部	μm	21	23	22
	コア部	μm	15	26	23

発泡剤の粒子径の効果

発泡剤としてジェットミルによる微細化処理を実施した、あるいは未処理品の ADCA および重曹の造粒品を用いたコアバック射出発泡成形を実施し発泡特性を評価した(表 14)。ADCA に関して、微細化処理品である ADCA-MB-HJ を用いた配合では、未処理品である ADCA-MB-H を用いた配合と比較し、スキン層近傍部の発泡セルは若干微細化したが、コア部では発泡セルがやや粗大化した。一方、重曹に関して、微細化処理品である重曹-MB-EJ を用いた配合では、未処理品である重曹-MB-E を用いた配合と比較し、スキン層近傍部、コア部ともに発泡セルは微細化した。重曹発泡剤には気泡造核剤として作用する有機酸系化合物が配合されており、その微細化が発泡セルの微細化につながったと推測している。すなわち、発泡サイズの微細化には発泡剤の微細化よりも発泡造核剤の微細化が重要であることが示唆された。

表 14 発泡剤の粒子径の効果

No.		43	49	50
ブロックPP-B	wt%	90	90	90
ADCA-MB-H	wt%	2	–	2
ADCA-MB-HJ	wt%	–	2	
重曹-MB-E	wt%	–	–	2
重曹-MB-EJ	wt%	2	2	–
結晶核剤-A	wt%	5	5	5
CB-MB	wt%	1	1	1
発泡倍率(倍)	倍	1.20	1.20	1.20
発泡セル サイズ	スキン層近傍部	μm 21	19	26
	コア部	μm 15	26	19

結晶核剤の種類の効果

各種結晶核剤を用いたコアバック射出発泡成形を実施し発泡特性を評価した(表 15)。結晶核剤を使用しない場合と比べ、結晶核剤を添加した配合ではコア部、スキン層近傍部とも発泡セルサイズが微細化することを確認した。結晶核剤はポリプロピレンの結晶化を促進することで結晶核を多数形成する効果を有する。その結晶核が発泡の起点として作用するため発泡セル数の増大、および発泡セルサイズの微細化につながっているものと推測している。結晶核剤の種類によって発泡微細化の効果が異なっているが、発泡微細化効果が高い結晶核剤は融点もしくは軟化点が比較的成形温度に近く、そのことが発泡微細化効果に影響を及ぼしているものと推測している。

表 15 結晶核剤の種類の効果

No.		51	52	53	54	55	56
ブロックPP-B	wt%	95	94.5	94.5	94.5	94.5	94.5
ADCA-MB-H	wt%	2	2	2	2	2	2
重曹-MB-EJ	wt%	2	2	2	2	2	2
結晶核剤-A	wt%	-	-	-	-	-	-
結晶核剤-B	wt%	-	0.5	-	-	-	-
結晶核剤-C	wt%	-	-	0.5	-	-	-
結晶核剤-D	wt%	-	-	-	0.5	-	-
結晶核剤-E	wt%	-	-	-	-	0.5	-
結晶核剤-F	wt%	-	-	-	-	-	0.5
CB-MB	wt%	1	1	1	1	1	1
発泡倍率(倍)		倍	1.20	1.19	1.19	1.20	1.19
発泡セル サイズ	スキン層近傍部	μm	34	19	19	29	20
	コア部	μm	22	17	16	20	16

発泡造核剤の効果

発泡造核剤として炭酸カルシウムまたはタルクを配合したコアバック射出発泡成形を実施し発泡特性を評価した(表 16)。結晶核剤を含有しない No.57～59 では、発泡造核剤の種類、および粒子径の違いによらず、発泡セルサイズは発泡造核剤を含有しない No.51 と同等かやや粗大化した。結晶核剤を含有する No.60～61 では、発泡造核剤としてタルク(粒子径： $2.5\mu\text{m}$)を含有する No.61 において発泡造核剤を含有しない No.43 より発泡セルサイズが若干微細化し、コア部での発泡セルサイズ： $13\mu\text{m}$ を達成した。粒子径が $0.15\mu\text{m}$ の炭酸カルシウムを用いた No.60 では発泡セルサイズの微細化が確認されなかったことから、発泡造核剤の粒子径よりも発泡造核剤の種類がより発泡特性に影響を与えることが示唆された。No.61 の外観写真、および発泡断面のマイクロ스코プ画像を図 6 に示す。

表 16 発泡造核剤の効果

No.		57	58	59	60	61
ブロックPP-B	wt%	46	46	46	40	40
ADCA-MB-H	wt%	2	2	2	2	2
重曹-MB-EJ	wt%	2	2	2	2	2
炭酸カルシウム-MB-C	wt%	50	-	-	50	-
タルク-MB-A	wt%	-	50	-	-	-
タルク-MB-C	wt%	-	-	50	-	50
結晶核剤-A	wt%	-	-	-	5	5
CB-MB	wt%	-	-	-	1	1
発泡倍率(倍)		倍	1.20	1.20	1.19	1.18
発泡セル サイズ	スキン層近傍部	μm	37	36	34	29
	コア部	μm	26	28	28	19

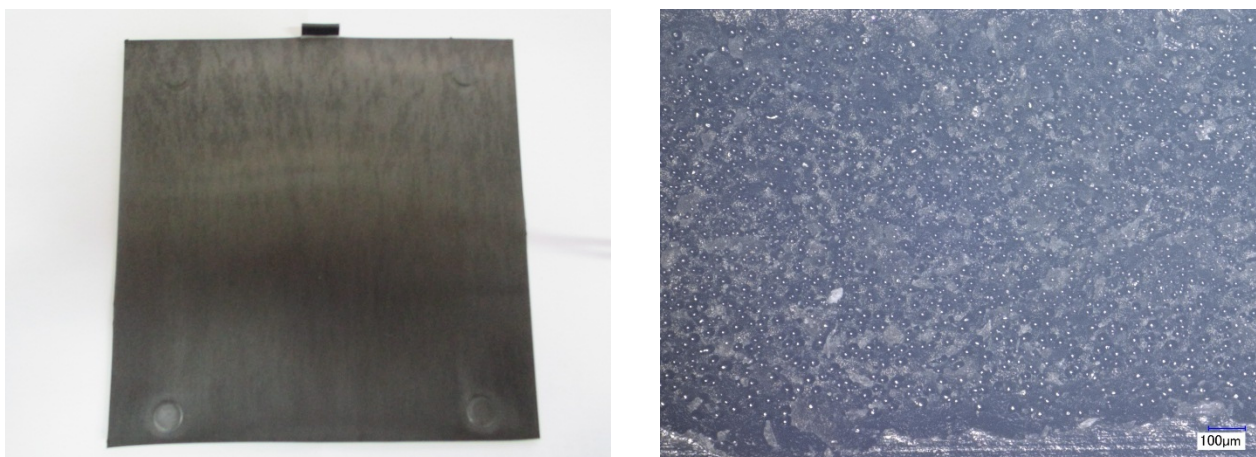


図 6 No.61 の外観写真(左)、および発泡断面のマイクロスコープ画像(右)

以上の検討結果より、発泡剤として ADCA と重曹を適切な比率で併用するとともに、適切な結晶核剤、発泡造核剤を選択することが均一微細発泡につながる事が明らかになり、目標である発泡セルサイズ： $10\mu\text{m}$ 以下は達成できていないものの、 $10\mu\text{m}$ 台前半までの発泡微細化が可能となった。

発泡セルの微細化による光学特性への影響を調べるため、下記の実験を実施した。

発泡状態の光学特性への影響

着色剤を添加しない、あるいは着色剤として遮熱用白色顔料を用いたコアバック射出発泡成形を実施し発泡特性を評価するとともに、ナチュラル材の成形品および遮熱用白色顔料のみを添加した成形品と併せて分光反射特性を評価した(表 17)。分光反射スペクトルを図 7 に示す。着色剤を添加しない配合に関して、未発泡品と比較し、発泡品では可視～近赤外領域において反射率が向上していることが確認できた。特に、発泡セルサイズが小さく、発泡セル数が多くなるほど反射率の向上が顕著であることが確認できた。また、遮熱用白色顔料を用いると未発泡品においても可視～近赤外領域において反射率が向上し、発泡成形体とすることで更なる反射率の向上が確認され、No.67 では 80%以上の日射反射率を示した。これは発泡セルに入射した光が拡散反射することにより反射率が向上したためである。近赤外光を高反射する材料は太陽光等による露光に伴う蓄熱が抑制されるため、遮熱材料としての使用が期待される。

表 17 発泡状態の光学特性への影響

No.		62	63	64	65	66	67
ブロックPP-B	wt%	100	98	98	91	97	88
ADCA-MB-H	wt%	—	2	—	2	—	2
重曹-MB-EJ	wt%	—	—	2	2	—	2
結晶核剤-A	wt%	—	—	—	5	—	5
遮熱用白色顔料	wt%	—	—	—	—	3	3
発泡倍率(倍)	倍	—	1.25	1.22	1.16	—	1.19
発泡セル サイズ	スキン層近傍部	μm	—	56	48	19	—
	コア部	μm	—	29	74	15	—
近赤外領域の日射反射率		%	15.4	55.0	37.6	56.3	81.5

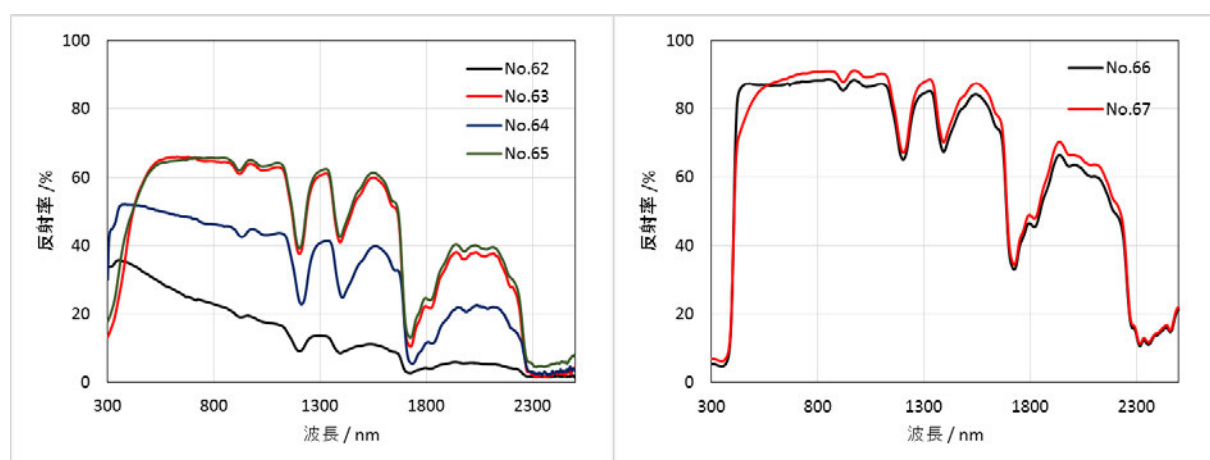


図 7 成形体の分光反射スペクトル(左 : No.62-65、右 : No.66-67)

2-5 力学特性の制御技術の確立

【目的】

自動車用材料は軽量でありながら、衝撃強度、曲げ弾性率などに関して高い力学特性が求められる。本項目では発泡成形体の力学特性に与える要因の解析を進め、軽量でありながら実用に耐える力学特性を有した材料の創成を目指す。

【実験方法】

材料

2-4 項で用いた材料のほか、表 18 に示す低温造粒装置を用いて製造した発泡剤造粒品(ヘキサペレ)を使用した。なお、マトリックスに用いた炭酸カルシウム-B の粒子径は $0.7\mu\text{m}$ である。

表 18 低温造粒装置を用いて製造した発泡剤造粒品

品名	発泡剤	原体粒子径 (μm)	発泡助剤	マトリックス
ADCA-HP-A	ADCA-A	7.9	St-Zn	炭酸カルシウム-B / PEワックス
ADCA-HP-B	ADCA-B	32	St-Zn	炭酸カルシウム-B / PEワックス
ADCA-HP-C	ADCA-C	13	St-Zn	炭酸カルシウム-B / PEワックス
ADCA-HP-D	ADCA-D	10	St-Zn	炭酸カルシウム-B / PEワックス
ADCA-HP-E	ADCA-E	7	St-Zn	炭酸カルシウム-B / PEワックス

コアバック射出発泡成形

ベース樹脂、エラストマー、および発泡造核剤を、二軸押出機を用いて熔融混練することでベース樹脂造粒品を作製した。ただし、エラストマー、または発泡造核剤を添加しない配合では、ベース樹脂をそのまま用いた。得られたベース樹脂造粒品と発泡剤造粒品を、射出成形機に供給し、熔融混練後、コア可動式金型(150×150mm 平板形状)に充填し、充填完了後すぐにコアバックを開始することで減圧・発泡させ、発泡成形体を得た。

【研究開発成果】

発泡剤のグレードの効果

発泡剤として各種グレードの ADCA の発泡剤造粒品を用いたコアバック射出発泡成形を実施し、発泡特性を評価するとともに、ナチュラル材の成形品と併せ力学特性を評価した(表 19)。発泡成形体の落錘衝撃強さを見ると、発泡セルサイズが大きな成形体と比較して発泡セルサイズが小さな成形体では落錘衝撃強さの低下が抑えられており、発泡の微細化が落錘衝撃強さの改善に効果があることが確認できた。しかしながら、未発泡のナチュラル材においても落錘衝撃強さは 1.9J に留まった。

表 19 発泡剤のグレードの効果

No.		68	69	70	71	72	73
ブロックPP-A	wt%	100	98	98	98	98	98
ADCA-HP-A	wt%	-	2	-	-	-	-
ADCA-HP-B	wt%	-	-	2	-	-	-
ADCA-HP-C	wt%	-	-	-	2	-	-
ADCA-HP-D	wt%	-	-	-	-	2	-
ADCA-HP-E	wt%	-	-	-	-	-	2
発泡倍率	倍	-	1.31	1.34	1.30	1.35	1.45
コア部の発泡セルサイズ	μm	-	33	54	31	36	32
落錘衝撃強さ	J	1.9	1.6	1.4	1.6	1.5	1.6

エラストマー添加の効果

ブロックポリプロピレンにスチレン系エラストマーおよび発泡造核剤を配合したベース樹脂を用いたコアバック射出発泡成形を実施し、発泡特性を評価するとともに、コアバックを実施せず未発泡とした成形体と併せ力学特性を評価した(表 20)。エラストマーを配合することにより発泡セルサイズがやや増大した。ゴム特性を有するエラストマーを配合することにより落錘衝撃強さの大幅な改善が見られ、未発泡成形体において 6.7~9.0J の落錘衝撃強さを示すとともに、発泡成形体においても 4.8~7.3J の高い落錘衝撃強さを示した。

表 20 エラストマーを添加の効果

No.		74	75	76	77	78
ブロックPP-B		70	75	60	75	100
スチレン系エラストマー	wt%	30	15	30	15	-
ADCA-MB-A	wt%	2	2	2	2	2
炭酸カルシウム-C	wt%	-	10	10	-	-
タルク-A	wt%	-	-	-	10	-
発泡倍率	倍	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
コア部の発泡セルサイズ	μm	41	34	42	32	31
発泡品の落錘衝撃強さ	J	6.8	5.6	7.3	4.8	1.9
未発泡品の落錘衝撃強さ	J	9.0	8.5	8.4	6.7	3.7

以上の検討結果より、ベース樹脂にエラストマーを配合することにより、目標である発泡体での落錘衝撃強さ：4J 以上を達成する発泡成形体の製造が可能となった。

2-6 耐久性の制御技術の確立

【目的】

自動車などに用いられる構造部材については高い耐久性が求められる。外装部材では、太陽光が照射される条件で使用されるため、特に高い耐候性が求められる。本項目では発泡成形体の耐候性に与える要因の解析を進め、実用に耐え得る耐久性を有した材料の創成を目指す。

【実験方法】

耐候性試験

耐候性の評価は、サンシャインウェザーメーターの約3倍の照射強度を有するスーパーキセノンウェザーメーターを用いた耐候促進試験を実施し、光照射後の引張強度の維持率で評価した。試験片は未発泡のナチュラル材については射出成形によりダンベル状1A型で作成し、発泡成形体についてはコアバック射出発泡成形により得られた成形品を打ち抜き加工することによりダンベル状3号形で作成した。

【研究開発成果】

ポリプロピレンの耐候性

ナチュラル材であるホモポリプロピレンとブロックポリプロピレンの成形品に関して、照射時間0～200時間の耐候促進試験を実施した(表21、22)。ホモポリプロピレンでは耐候100時間で引張強度保持率が43%まで低下するのに対し、ブロックポリプロピレンでは耐候100時間まで引張強度保持率90%以上を維持した。ただし、耐候200時間での試験片の表面形状をマイクロスコープ観察で確認すると、ブロックポリプロピレンの方がクラック等の表面形状の悪化が大きいことが確認された。

表 21 ホモポリプロピレンの耐候性

照射時間(h)	0	50	100	150	200
引張強度(MPa)	44.3	44.1	19.0	19.3	21.0
引張強度保持率(%)	100	100	43	44	47
引張伸び(%)	5.3	5.8	1.4	1.6	1.8

表 22 ブロックポリプロピレンの耐候性

照射時間(h)	0	50	100	150	200
引張強度(MPa)	32.8	33.0	29.6	26.7	25.1
引張強度保持率(%)	100	101	90	81	76
引張伸び(%)	19.8	9.9	6.0	5.6	5.9

発泡成形体の耐候性

ベース樹脂にブロックポリプロピレン、発泡剤に ADCA-HP-A を用いた発泡成形体に関して、照射時間 0～200 時間の耐候促進試験を実施した(表 23)。ナチュラル材のブロックポリプロピレンの成形品と比較して引張強度が低くなっているが、これは試験片形状が異なるためと推測している。発泡体では耐候 150 時間まで引張強度保持率 90%以上となっておりナチュラル材と同等以上の耐候性が確認された。

表 23 発泡成形体の耐候性(発泡剤：ADCA-HP-A)

照射時間(h)	0	50	100	150	200
引張強度(MPa)	13.9	14.5	14.3	13.9	11.0
引張強度保持率(%)	100	104	103	100	79
引張伸び(%)	18.7	18.3	21.6	5.9	－

添加剤を配合した発泡体の耐候性

ベース樹脂にブロックポリプロピレン、発泡剤に ADCA-MB-H または重曹-MB-A を用い、カーボンブラックと安定剤(酸化防止剤、耐光剤、および紫外線吸収剤)を配合した発泡成形体に関して、照射時間 0～1,000 時間の耐候促進試験を実施した(表 24、25)。カーボンブラック、および安定剤を添加することにより耐候性の大幅な改善が見られ、発泡剤として ADCA-MB-H を用いたもの、重曹-MB-A を用いたものともに耐候試験前後で表面形状の変化は見られず、耐候 1,000 時間(サンシャインウェザーメーター換算で 3,000 時間相当)で引張強度保持率 90%以上を達成した。

表 24 添加剤を配合した発泡体の耐候性(発泡剤：ADCA-MB-H1)

照射時間(h)	0	250	500	750	1000
引張強度(MPa)	20.6	20.8	21.4	21.3	20.5
引張強度保持率(%)	100	101	104	103	99
引張伸び(%)	30.9	23.5	25.7	24.5	23.9

表 25 添加剤を配合した発泡体の耐候性(発泡剤：重曹-MB-A1)

照射時間(h)	0	250	500	750	1000
引張強度(MPa)	22.5	22.7	22.2	23.4	22.5
引張強度保持率(%)	100	101	99	104	100
引張伸び(%)	27.2	21.9	21.2	20.1	20.4

以上の結果より、適切な添加剤を選択することで、目標であるサンシャインウェザーメーター 1,000 時間相当経過後の引張強度保持率：90%以上を達成する発泡成形体の製造が可能となった。

2-7 プロジェクトの管理・運営（公立大学法人大阪府立大学）

プロジェクト事務局を大阪府立大学地域連携研究機構内に置き、経費管理および事務手続きの窓口とした。研究調整委員会を初年度3回、第2年度3回、最終年度4回開催し、研究の進捗状況、今後の展開、および経費の執行状況について協議した。

最終章 全体総括

3-1 研究開発成果

本研究開発では、熱可塑性樹脂の均一微細発泡技術を確立し、航空宇宙分野および自動車分野で求められている軽量化・高性能化・安全性および耐久性を実現できる構造部素材の創生に取り組み、【1】発泡剤および発泡造核剤の微分散技術の確立、【2】射出成型における均一微細発泡技術の確立の2つの研究開発課題の解決をはかり、以下の研究開発成果を得た。

【1】発泡剤および発泡造核剤の微分散技術の確立

【1-1】発泡剤および発泡造核剤が微分散された造粒品の製造技術の確立

有機系化学発泡剤としてADCA、無機系化学発泡剤として重曹が微分散された造粒品の製造プロセスを検討し、目標である発泡剤分散粒子径： $5\mu\text{m}$ 以下を満たす発泡剤造粒品の製造が可能となった。

発泡造核剤として炭酸カルシウムあるいはタルクが微分散された造粒品の製造プロセスを検討し、炭酸カルシウムを用いた場合において、目標である発泡剤分散粒子径： $1\mu\text{m}$ 以下を満たす発泡造核剤造粒品の製造が可能となった。

【1-2】発泡剤および発泡造核剤の微細化に関する研究

発泡剤としてADCAおよび重曹の微細化品の製造プロセスを検討し、目標である発泡剤粒子径： $2\mu\text{m}$ 以下を満たす発泡剤の製造が可能となった。

発泡造核剤として炭酸カルシウム、タルクおよびシリカの微細化品の製造プロセスを検討し、炭酸カルシウムあるいはシリカを用いた場合において、目標である発泡剤粒子径： $0.5\mu\text{m}$ 以下を満たす発泡造核剤の製造が可能となった。

【2】射出成型における均一微細発泡技術の確立

【2-1】発泡剤の分解制御技術の確立

発泡剤の種類および発泡助剤が分解挙動に与える効果を検討し、目標である $150\sim 250^{\circ}\text{C}$ において発泡剤の分解を制御することが可能となった。

【2-2】発泡特性の制御技術の確立

ベース樹脂にポリプロピレンを用いた均一微細発泡成形技術を検討し、目標である発泡セルサイズ： $10\mu\text{m}$ 以下は満たさないものの発泡セルサイズ： $10\mu\text{m}$ 台前半まで発泡微細化した発泡成形体

の製造が可能となった。得られた微細発泡成形体は近赤外領域において高い分光反射率を有し、遮熱用途での利用も期待される。

【2-3】力学特性の制御技術の確立

発泡状態およびベース樹脂が力学特性に与える効果を検討し、目標である発泡体での落錘衝撃強さ：4J 以上を達成する発泡成形体の製造が可能となった。

【2-4】耐久性の制御技術の確立

発泡剤の種類および添加剤が耐久性に与える効果を検討し、目標であるサンシャインウェザーメーター1,000 時間相当経過後の引張強度保持率：90%以上を達成する発泡成形体の製造が可能となった。

これらの研究開発成果を基に、下記特許 1 件を出願した。

- ・特願 2017-031240 「発泡成形用熱可塑性樹脂組成物および発泡体の製造方法」

3－2 今後の課題と事業化展開

本研究開発により、発泡剤および発泡造核剤の微分散技術の確立、射出成型における均一微細発泡技術の確立を概ね達成した。今後の実用化の課題としては、より高発泡倍率での均一微細発泡の実現と複雑な形状の成形体への応用が挙げられる。本研究開発では、1.2～1.3 倍程度の発泡成形において均一微細発泡を達成したが、さらなる軽量化につながる高発泡倍率での均一微細発泡が可能となればより高い競争力を持つことができる。また、本研究開発では、平板形状の成形体で検討を実施したが、実際に用いられる部材はより複雑な形状を有しているものが多く、そのような形状においても均一微細発泡が達成されることが望まれる。これらの課題は、本プロジェクトメンバーのみでの解決は難しく、実際の顧客となる自動車部材メーカー等と協働で、実際の部材形状において技術開発を進めていくことが必要となる。このような協働を通して技術ノウハウを蓄積するとともに、他部材および他メーカーに開発した発泡剤および発泡造核剤造粒品を拡販していくことで事業化に結び付ける。さらに、近赤外領域において高い分光反射率を有する特性を活かした遮熱用途、温度制御用途への応用研究を進め、これら用途での事業化についても検討を進める。