熱硬化性樹脂の発泡成形において架橋点間分子量が気泡核生成に与える影響 ースチレン/ジビニルベンゼン共重合体をモデル材料として-

高分子系チーム 伊藤 彰浩, 仙波 健 京都大学 大嶋 正裕

要 旨

エポキシ樹脂など熱硬化性樹脂の発泡体は、樹脂の架橋度と化学発泡剤からのガス発生速度の両方を制御することに より製造される。本研究では、気泡核生成に及ぼす架橋度の影響をガス発生速度の影響から切り離して解析するために、 架橋度を制御した熱硬化性樹脂を用いて、化学反応を伴わない超臨界二酸化炭素による物理発泡法を実施した。解析に は様々な組成比のスチレン/ジビニルベンゼン共重合体を、異なる架橋度の熱硬化性樹脂のモデル材料として用いた。 解析の結果は、樹脂の弾性率ではなく架橋点間分子量(架橋点間距離)が物理発泡における気泡核生成を決定する主要 因子であることを明確に示した。架橋点間距離が古典的核生成論により計算される臨界気泡径よりも小さい場合、気泡 は生成しなかった。すなわち、架橋点間距離が熱硬化性樹脂の発泡成形における気泡核生成を左右することを見出した。

1. はじめに

ポリウレタン, エポキシ樹脂をはじめとする熱硬化性 樹脂やゴム, 架橋ポリエチレン (PE) など架橋ポリマー の発泡体は断熱材や防振材, 衝撃吸収材など, その架橋 構造に基づく機械的, 熱的, 化学的耐性の強さを活かし た用途に用いられている¹⁾⁻³⁾。一旦架橋構造が形成さ れると熱に不融, 溶剤に不溶となる。硬化までの間, 化 学反応を伴い粘度などの物性が連続的に変化するため, 熱可塑性樹脂と比べると発泡を制御するのは難しい。こ のような理由からマイクロセルラー, ナノセルラーと いった気泡径の微細化研究は主に熱可塑性樹脂を対象と したものであった⁴⁾⁻⁶⁾。

熱可塑性樹脂の発泡において、気泡核生成については 表面張力、気泡成長については粘弾性の影響が議論され てきた。一方、熱硬化性樹脂の発泡については、さらに 架橋の要素が加わる。架橋と発泡の関係を扱った研究は 少ないが、架橋PE系や⁷⁾⁻¹⁰、エポキシ樹脂¹¹⁾⁻¹⁶、ゴ ム¹⁷⁾⁻¹⁹⁾ などの架橋ポリマーについては報告されてい る。

Abe, Yamaguchiらは, 直鎖状低密度PEの架橋反応 進行に伴うレオロジー変化と気泡構造に相関があること を示した^{7).8)}。Takiguchiらは, エポキシ樹脂の発泡成 形において発泡のタイミングとしてゲル化点を超えた状 態が適することを見出し, それは伸長粘度のひずみ硬化 性が発現するためであると考察している^{11).12)}。これら の研究から, 架橋ポリマーの発泡には架橋度やゲル化点 などの架橋特性が大きな影響を及ぼすことが浮き彫りに なってくる。しかし,これまでに架橋点と気泡生成の関 係について定量的に検討した報告はない。

著者らは、エポキシ樹脂では、発泡時の架橋点間分子 量(Mc)によって得られる気泡構造を分類できることを 明らかにした²⁰⁾。しかし、エポキシ樹脂では加熱により 架橋反応と発泡が同時進行するため、架橋状態と発泡 性(気泡の状態)の関係を明確にとらえることが困難で あった。

そこで本研究では、架橋度が気泡生成に与える影響 について定量的に評価するために、非晶性で結晶の影 響が無く、モノマーからの重合で容易に反応完結時の Mcを変えることが出来るスチレン/ジビニルベンゼン (DVB) 共重合体をモデル材料に設定した。また、発 泡プロセスとして化学反応や材料の流動を伴わない超 臨界二酸化炭素を用いたバッチ式物理発泡成形を選定 した²¹⁾。

2. 実験方法

2.1 材料

モノマーとしてスチレン(和光純薬工業(株)製), 架橋剤にDVB(和光純薬工業(株)製),重合開始剤に 1,1,3,3-Tetramethylbutyl peroxy-2-ethylhexanoate(日 油(株)製パーオクタO)を用いた。

2.2 サンプル調製

表1に示した重量比の試薬を試験管に秤量し,1分 間超音波により撹拌した後,80 ℃のウォーターバス で5時間加熱重合することによりポリスチレン (PS) 及びスチレン/DVB共重合体を作製した。以降サンプ ル名は表1に示した名称を用いる。その後サンプルを 試験管から取り出し、200 ℃で1時間アニールした。 PSは熱可塑性があるため180 ℃でプレスした。一方, スチレン/DVB共重合体は、熱可塑性がないためサン ドペーパーを用いて研磨機により削り出したのち、表 面を1 µmアルミナ粒子スラリーで研磨処理して試験 に供した。

サンプル名	スチレン	DVB	開始剤
	[wt%]	[wt%]	[wt%]
PS	100	0	0.5
DVB1	99	1	0.5
DVB2	98	2	0.5
DVB3	97	3	0.5
DVB5	95	5	0.5
DVB10	90	10	0.5
DVB15	85	15	0.5
DVB20	80	20	0.5

表1 材料組成

2.3 動的粘弹性測定

作製したサンプルの動的粘弾性を評価するため、レオ メータ (TA instruments, Inc.製, AR-G2)を用いて1 Hz, 5 ℃ / minでの昇温測定を行った。PSは8 mmφ パラレルプレートジオメトリを用いてひずみ0.01 %で測 定を行った。スチレン/DVB共重合体はトーションジオ メトリにて、40 mm × 5 mm × 2 mmの短冊形に加 工したサンプルをチャック間30 mm, ひずみ0.05 %で 測定した。

2.4 ゲル分率、トルエン膨潤度測定

1 mm厚に加工したサンプルを重量測定した後,23 ℃でトルエンに浸漬した。1週間静置後,不溶残差を 取り出しトルエンで膨潤した状態の重量を測定した。続 いて130 ℃で不溶残渣中のトルエンを蒸発させ,その乾 燥重量を測定した。各重量を下記の(式1),(式2)に 代入して計算しそれぞれゲル分率,トルエン膨潤度とし た。

 $(\mathcal{J} \mathcal{V} \mathcal{J} \mathcal{P}) = \frac{ (浸 漬 後 の 不 溶 残 渣 の 乾 燥 重 量)}{ (浸 漬 前 の サ ン プ \mathcal{V} 重 量) \times 100 [wt \%] \cdots (式 1)$

(トルエン膨潤度)

_(浸	責後のる	下溶残	渣の膨准	『重量)
- (浸	漬後のる	下溶残	渣の乾燐	重量
× 100) [wt%]	••• (.	走 2)	

2.5 接触角測定

80, 100及び130 ℃におけるスチレン/DVB共重合体の 表面張力(Y_{sv})を評価するため,各温度に加熱した測 定セルの中で10 mm × 10 mm × 2 mmに加工したサ ンプルにグリセリン,エチレングリコール(EG),及び テトラデカン(いずれも和光純薬工業(株)製)を滴下 し,各サンプルに対する接触角を測定した。測定には KrussGmbH製DSA100-MkIIを使用した。また,それぞ れの液体の各温度における表面張力(Y₁v)は同装置を用 いてpendant drop法により測定した。Y₁vの算出必要な 各温度における液体の密度は体積膨張率を使用して25 ℃の値から推算した^{22), 23}。

2.6 発泡実験及び断面観察

オートクレーブに1 mm厚に加工したサンプルを入 れ、二酸化炭素を物理発泡剤としたバッチ式発泡成形を 実施した。温度(80,100,130 ℃)、圧力(8,10,20 MPa) の3水準ずつの計9条件とし、二酸化炭素含浸時間は5 時間とした。得られた発泡体はアルキメデス法により 密度測定を行った。また液体窒素に浸漬後のサンプル を破断し、断面を走査型電子顕微鏡(日本電子(株)製、 SEM5900LV)により観察した。

2.7 発泡の可視化実験

樹脂中での気泡の生成,成長の様子を観察するため,バッチ式発泡の可視化実験を行った²⁴⁾。3 mm × 2 mm × 0.5 mm厚に加工したサンプルについ て,DVB1は80 \mathbb{C} ,DVB10は130 \mathbb{C} において,二酸化 炭素10 MPaで6時間含浸を行った。その後,圧力解 放を行い,圧力低下に伴い気泡が生成,成長する様子 を顕微鏡に接続した高速度カメラ((株)ディテクト製, HAS-U2)により観察・録画を行った。減圧速度は約10 MPa/sとした。

3. 結果及び考察

3.1 架橋点間分子量の算出

温度に対する貯蔵弾性率(G)及びtanδを図1に示す。

スチレン/DVB共重合体に関しては、DVB添加率が増加 するとガラス転移温度 (Tg) に対応する $\tan \delta$ のピーク温 度は上昇した。非架橋のPSではTg以上の温度でもG' が減少し続けるのに対して、DVBを1 wt%でも添加し た系ではほぼ一定値を示しており、架橋構造を形成して いることをが分かる。さらに、DVB添加率の増加とと もにその値は上昇した。スチレン/DVB共重合体と同様 に架橋構造を有するゴムの運動学的理論によれば、Mc は近似的に(式3)のように書き表される²⁵⁾。ここで ρ は密度、Rは気体定数を表す。また、G⁰NはTg以上の 温度におけるゴム状平坦部の弾性率であり、ここでは T=200℃におけるG'の値を使用した。

$$M_C \approx \frac{3\rho \text{RT}}{G^0_N} \cdot \cdot \cdot (\vec{\textbf{x}} 3)$$



作製したサンプルの各種特性として, T_g, G⁰_N, Mc, ゲル分率, 及びトルエン膨潤度を図2に示す。PSを除 きゲル分率は90 wt%を超えており, 重量の大部分が架 橋構造を形成しているといえる。また, DVB添加率の 増加に伴いトルエン膨潤度及びMcは減少した。これは 架橋構造が緻密化していることを意味する。

3.2 表面張力の算出

測定した接触角から Y_{sv}を算出した^{26, 27)}。図3 に80, 100及び130 ℃におけるスチレン/DVB共重合体の Y_{sv}の DVB添加率依存性を示す。Y_{sv}の値は DVB添加率が変 わってもほとんど変化しなかった。また,温度の上昇と ともに同じ DVB添加率における Y_{sv}の値は減少した。

3.3 発泡体の気泡構造解析

図4に含浸圧力20 MPaで作製した発泡体の断面SEM 画像及び密度を示す。また発泡体の密度,断面画像から 解析した気泡径及び気泡数密度のDVB添加率依存性を 図5に示す。ここで気泡径,気泡数密度は,以下(式4), (式5)の通りである。



図 2 作製したサンプルの各種特性(a) G⁰N, Mc, 及び T₈の DVB 添加率依存性(b) ゲル分率及びトルエン膨潤度の DVB 添加率 依存性



図5 含浸圧力20MPaで発泡したサンプルの気泡構造 (a)気泡径,(b)気泡数密度

3.4 臨界気泡径と架橋点間距離の関係

古典的核生成論(CNT)に基づくと,圧力解放により 気泡核が均一核生成する際の自由エネルギー変化ΔGhom は、気泡半径をr,気泡内外の差圧をΔPとすると(式 6)で表される^{28),29)}。ΔPは近似的に発泡実験の含浸圧 力と考えることができる。

$$\Delta G_{hom}(r) = -\frac{4}{3}\pi r^3 \Delta P + 4\pi r^2 \gamma_{sv} \quad \cdots \quad (\vec{z} \xi \ 6)$$

自発的には Δ Ghom は減少する方向に進む。(式6)よ り生成した気泡核がある径よりも大きい場合には成長 し、小さい場合には消滅することが分かる。この径を臨 界気泡径(Rer)と呼び、 Δ Ghomの極値条件から(式7) で計算できる。また、その時の Δ Ghomの値は(式8)で 表される。この値は核生成にかかるエネルギー障壁の大 きさを意味する。

$$R_{cr} = \frac{2\gamma_{sv}}{\Delta P} \quad \cdots \quad (\vec{x}, 7)$$
$$\Delta G_{hom}(R_{cr}) = \frac{16\pi\gamma_{sv}^3}{3\Delta P^2} \quad \cdots \quad (\vec{x}, 8)$$

(式7),(式8)によると,Y_{sv}が高いほどR_{cr}が大きく, その時の Δ Ghom の値も大きくなる。すなわち,Y_{sv}が大 きいほどエネルギー障壁が高く,気泡が生成しにくく なると言える。また,GongらはCNTを拡張し, Δ Ghom に弾性ポリマーの変形に起因するひずみエネルギーの項 を導入して,最終的に弾性率が高いと気泡生成しにくく なることを導いている³⁰⁾。

図4に示したように、含浸圧力20MPaの発泡実験では、いずれの温度においてもDVB量が5 wt%を超えると安定した気泡構造が得られなかった。例えば、80 ℃のDVB1では気泡が観察されたが、130 ℃のDVB10では観察されなかった。両者の発泡結果の違いを考察するために図1を見ると、G'の値は80℃のDVB1の方が130℃のDVB10よりも2桁以上高い。また、図3から、80℃のDVB10 Ysvは130℃のDVB10よりも高いことが分かる。もし気泡生成がCNTもしくは弾性ひずみエネルギーにより修正されたCNTに沿うのであれば、80℃のDVB1の方が、YsvやG'が高く、130 ℃のDVB10よりも発泡しにくいと考えられる。しかしながら実験結果は反対の傾向を示し、130 ℃のDVB10は発泡せず、80℃のDVB1が発泡した。

発泡可視化実験も本結果を支持している。図6にCO² 含浸圧力10 MPaで実施した 80 ℃のDVB1と130 ℃の DVB10の実験画像を示す。減圧開始からの経過時間に 対する樹脂中での発泡の様子が確認できる。80 ℃の DVB1においては減圧開始後約2sに気泡が生成したが、 130 ℃のDVB10については、気泡は確認できなかった。

これらの関係を整理するため、Mcと発泡温度におけ るG'、及び含浸圧力20MPaにて得られる気泡構造の関 係を図7にまとめる。各プロットは、そのMc (X軸) とG' (Y軸)を有するサンプルを発泡した際に形成される発 泡構造を表す。例えば、DVB1はMc が4.4×10⁴で、80℃ において1.0×10⁹PaのG'を有し、発泡させると球状気

DVB1 80°C



図 6 80°Cにおける DVB1及び130°Cにおける DVB10の発泡可視化画像 (CO2含浸圧力10 MPa)



図7 Mcと発泡温度におけるG の関係と得られる気泡構造 (含浸圧力20MPa)



繰返し単位の分子量: 104 ⇒ 0.252nm 図 8 架橋点間距離の推定方法

泡構造が得られることを示す。一方,DVB10はMcが3.7 ×10³で,130℃において4.0×10⁶PaのG'を有し,発泡体 が得られないことを表す。本図から,発泡の可否はG' ではなくMcの値によって左右され,Mcが,3.7×10³以 下の場合には気泡が生成できないことが分かる。

ここで、架橋点間距離とCNTにおいて気泡生成を左 右するRerの関係に着目する。架橋点間をスチレンの 骨格とみなすと、図8のようにその繰返し単位(分子 量:104)に相当する長さはC-C結合長(0.154 nm)から 0.252nmとなる。これによりMcから架橋点間距離を計 算することが出来る。

架橋点間距離と臨界気泡直径(2 Rer)の大きさを比較 するため、図9に(式7)から計算した2 Rerの値と発泡 の可否、及び架橋点間距離との関係をまとめる。架橋 点間距離はDVB添加率の増加とともに減少した。また、 白抜きの丸及び黒の塗り潰し三角のプロットは、その DVB添加率(X軸)のサンプルをY軸の2Rcrとなる温度・ 圧力で発泡した際に形成される発泡構造を示す。例えば DVB1は20MPa・80℃の発泡条件では2 Rcr= 5.2 nmと なり、その架橋点間距離105 nmよりも小さく、球状気 泡構造が得られることを示す。一方, DVB20は20MPa・ 130℃の発泡条件では2 Rcr = 4.6 nm となり、その架橋 点間距離2.6 nmよりも大きく,発泡しないことを表す。 これらのプロットから気泡生成の可否は一定の2 Rarも しくはDVB添加率の値ではなく、両者のバランスで決 められることが分かる。さらに、これらプロットが作る 発泡可否の境界線(図中赤線)は架橋点間距離(図中青 色線)と相関を持つように見受けられる。すなわち、気 泡が生成するためには2 Rer は架橋点間距離よりも小さ い必要がある。架橋点間の空間的制約が気泡核の形成に 影響を及ぼしている可能性が示された。



図9 各DVB添加量における2Rcrの値と発泡の可否, 及び架橋点間距離との関係

4.まとめ

本研究では、熱硬化性樹脂の架橋特性が気泡生成に与 える影響について定量的に評価するため、様々なMcを 有するスチレン/DVB共重合体を調製し、動的粘弾性測 定、接触角測定を行うことにより、Mc及びYsvを算出し た。また、超臨界二酸化炭素を物理発泡剤として使用し たバッチ発泡法を実施し、得られた発泡体の断面気泡構 造を評価した。解析の結果、熱硬化性樹脂の発泡におい ては、気泡生成の可否は材料のG'やYsvでなく、Mcによっ て決められることが明らかになった。さらに、気泡核生 成するためには2 Rerは架橋点間距離よりも小さい必要 があることが示された。

参考文献

- Alonso, M.V.; Auad, M. L.; Nutt, S. R. Compos. A 2006, 37, 1952-1960.
- Stefani, P. M.; Barchi, A. T.; Sabugal, J.; Vazquez, A. J. Appl. Polym. Sci. 2003, 90, 2992-2996.
- Stefani, P. M.; Cyras, V.; Barchi, A. J.; Vazquez, A. J. Appl. Polym. Sci. 2006, 99, 2957-2965.
- Kumar, V.; Suh, N. P. Polym. Eng. Sci. 1990, 30, 1323-1329.
- 5) Yokoyama, H.; Sugiyama, K. *Macromolecules* 2005, 38, 10516-10522.
- Taki, K.; Waratani, Y.; Ohshima, M. Macromol. Mater. Eng. 2008, 293, 589-597.
- 7) Abe, S.; Yamaguchi, M. J. Appl. Polym. Sci. 2001, 79, 2146-2155.
- Yamaguchi, M.; Suzuki, K. J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys. 2001, 39, 2159–2167.
- 9) Sims, G. L. A.; Sipaut, C. S. Cellular Polymers 2001, 20, 255-278.
- 10) Gendron, R.; Vachon, C. J. Cell. Plast. 2003, 39, 71-85.
- Takiguchi, O.; Ishikawa, D.; Sugimoto, M.; Taniguchi, T.; Koyama, K. *J. Appl. Polym.* Sci. 2008, 110, 657-662.
- 12) Takiguchi, O.; Sugimoto, M.; Taniguchi, T.; Koyama, K. J. Appl. Polym. Sci. 2009, 114, 1018-1024.
- 13) Li, J.; Zhang, G.; Ma, Z.; Fan, X.; Qin, J.; Shi, X. Composites Science and Technology 2016, 129, 70-78.
- 14) Fan, X.; Zhang, G.; Li, J.; Shang, Z.; Zhang, H.; Gao, Q.; Qin, J.; Shi, X. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing 2019, 121, 64-73.
- Lyu, J.; Liu, T.; Xi, Z.; Zhao, L. J. Cell. Plast. 2018, 54, 359-377.
- 16) Ren, Q.; Xu, H.; Yu, Q.; Zhu, S. Ind. Eng. Chem. Res. 2015, 54, 11056-11064.
- Zakaria, Z.; Ariff, Z. M.; Hwa, T. L.; Sipaut, C. S. Malaysian Polymer Journal 2007, 2, 22-30.
- 18) Najib, N. N.; Ariff, Z. M.; Bakar, A. A., Sipaut, C. S. *Materials and Design* 2011, **32**, 505-511.
- 19) 辻博明;池田慶太;野津滋;柏智之;大西謙二 日本機 械学会論文集(B編) 2013, 79, 333-342.
- Ito, A.; Semba, T; Taki, K.; Ohshima M. J. Appl. Polym. Sci. 2014, 131, 40407.
- Ito, A.; Semba, T; Ohshima M. Polymer 2021, 216, 123414.

- 22) 日本化学会; 化学便覧基礎編 II; 丸善出版: 1975, pp687.
- 23) 日本物理学会; 物理データ事典; 朝倉出版: 2006, pp16.
- 24) Taki, K.; Nakayama, T.; Yatsuzuka, T., Ohshima, M. J. Cell. Plast. 2003, 39, 155-169.
- Nielsen, L. E.; 小野木重治 高分子の力学的性質; 化 学同人発行: 1965, pp80-83.
- Semba, T.; Kitagawa, K.; Nakagawa, M.; Ishiaku, U.
 S.; Hamada, H. *J. Appl. Polym. Sci.* 2005, **98**, 500-508.
- 27) Owens, D. K.; Wendt, R. C. J. Appl. Polym. Sci. 1969, 13, 1741.
- 28) Colton, J. S.; Suh, N. P. Polym. Eng. Sci. 1987, 27, 485-503.
- 29) Colton, J. S. Polym. Eng. Sci. 1987, 27, 493-499.
- Gong, P.; Taniguchi, T.; Ohshima, M. Journal of Material Science 2014, 49, 2605-2617.