

論文・解説

23

微細気泡構造制御による高機能発泡体の開発 Development of Highly Functional Foams by Microcellular Structure Control

宮本 嗣久*1 小林 めぐみ*2 金子 満晴*3
Tsuguhisa Miyamoto Megumi Kobayashi Mitsuharu Kaneko
大嶋 正裕*4
Masahiro Ohshima

要 約

マツダでは、超臨界流体を活用しコアバック法と組み合わせた発泡射出成形技術を開発し、市販車に採用してきた。今回、要求機能の高い部品の軽量化や、新たに吸音等の機能を付加していくため、気泡構造をより高度に制御するための材料と発泡技術の開発を行った。自動車用ブロックポリプロピレンにゲル化特性を持つ結晶核剤を添加し、結晶を微細化させて、その結晶を発泡核剤として機能させた。その結果、核剤を添加しないものに対し、気泡核生成を促進して気泡成長を抑制したことで、同じ発泡倍率でも表層付近の剛性を向上させる断面構造を実現できた。これにより曲げ特性を向上させつつ、衝撃特性も従来品同等以上にできた。更に、コアバック時の延伸操作により、ナノレベルの繊維を微細気泡構造体の中に造り込むことができ、吸音率が向上した。

Summary

A foam injection molding technology was developed using super critical fluid as a physical foaming agent, combined with a core-back process. This technology has been applied to production of vehicle parts. In this time, in order to reduce the weight of highly specific and functional parts and produce higher sound absorbance, materials were compounded with advancement of Mazda's foaming technology: A crystal nucleating agent of gelling property was added to a block polypropylene (PP) to form PP nanocrystals in a cooling process of foam injection molding and utilize them as bubble nucleating agents. As a result, the cell size became highly smaller and the skin layer became thicker while the expansion ratio was the same. This new method can maintain the drop impact property at conventional product's level while improving flexural property. In addition, the sound absorbance can be increased by creating nano-level fibrils in a micro bubble structure by stretching cell walls in course of core-back operations.

1. はじめに

自動車用プラスチック部品において、発泡射出成形品の応用範囲が拡大されている。これまでマツダでは、超臨界流体を活用し、コアバック法と組み合わせた発泡射出成形技術を開発した。この技術によって、微細な気泡構造をもち機械物性を保持した表層と、高発泡化で軽量化な中心層をもちサンドイッチ気泡構造が得られ、機械物性の保持と大幅な材料削減の両立を可能とし、市販車に採用している^{(1),(2),(3)}。更にマツダは、要求機能の高い部品の軽量化や、新たに吸音等の機能を付加していくため、より気泡構造を

高度に制御するための技術開発を行っている。

その方法として、樹脂部品を構成しているポリマーの結晶を発泡核剤として働かせることを着想した。結晶性樹脂が熔融状態から冷却していくと、樹脂に溶解しているN₂などの発泡剤は結晶相から非晶相へ排出されていき、結晶の周りでN₂が過飽和状態となることで発泡核剤として働くと推論した。そのため、結晶サイズを微細化できれば、気泡サイズをも微細にできると考えた。そこで、ゲル化特性をもつ結晶核剤に着目した。結晶核剤は、熔融樹脂中に自己組織化に起因する三次元網目構造を形成する^{(4),(5)}。この網目によりラメラ結晶を球晶に成長させないよう抑制

*1~3 技術研究所
Technical Research Center

*4 京都大学
Kyoto University

し、微細結晶化させ発泡核剤として利用することを試みた⁶⁾。

本研究では、結晶核剤による気泡微細化の検証を行うとともに、自動車用ブロックPPにおいて、コアバック動作条件を調整することで、微細独立気泡や高連通率気泡構造の作り分けを試みた。更に、低発泡倍率の成形品では構造体の機能として要求される曲げおよび衝撃特性の評価を、高発泡倍率の成形品では付加機能として吸音特性の評価を実施した。

2. 実験方法

2.1 気泡微細化の可視化実験

実際の射出成形時に結晶化と気泡成長の挙動を観察することは困難なため、バッチ発泡装置を用いて顕微鏡での可視化を試みた (Fig. 1)。ベース樹脂には、純粋なホモPP (メルトフローレート (MFR)=3) と、ホモPPに比べ結晶化度が低く帯電防止剤や紫外線吸収剤なども添加されている自動車用ブロックPP (MFR=36) を用い検証を行った。結晶核剤は、1,3:2,4bis-O-(4-methylbenzylidene)-D-sorbitol gelling agent (ゲルオールMD; 新日本理化(株)製) を使用し、ベース樹脂に0.5wt%添加した。

結晶化挙動の観察は、ヒーターで熔融状態からPPの結晶化温度付近まで温度を低下させながら観察した。気泡の生成・成長挙動の観察は、コアバック発泡による内部圧力の低下を模擬するため、減圧弁を開放し圧力を制御して観察した。

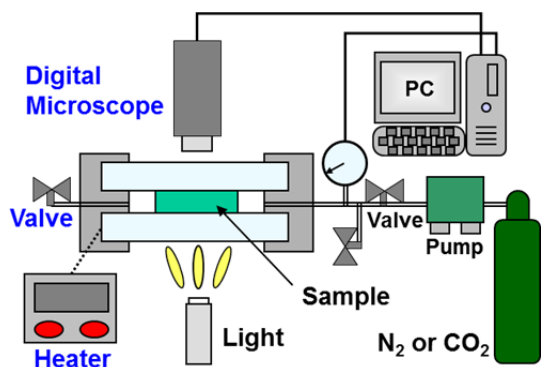


Fig. 1 Batch Foaming Apparatus

2.2 気泡微細化の成形実験

実験にはTrexel社のMuCell®システムを搭載した35ton電動射出成形機を使用した。金型は1点ダイレクトゲートの平板型 (70mm×50mm, 厚みは可変) を使用した。射出時の板厚は2.0mmとし、射出完了後にコアバック動作を行った。コアバック後の板厚は、2.5mm (発泡倍率: 1.25倍) と12.0mm (発泡倍率: 6倍) の2水準とした (Fig. 2)。

ベース樹脂は自動車用ブロックPPを用い、発泡剤はN₂

ガスを使用した。結晶核剤は可視化実験と同じものを使用し、ベース樹脂と同じブロックPPをマトリクスとした核剤5.0wt%のマスターバッチをドライブレンドして、核剤が0.5wt%になるように希釈して発泡射出成形した。

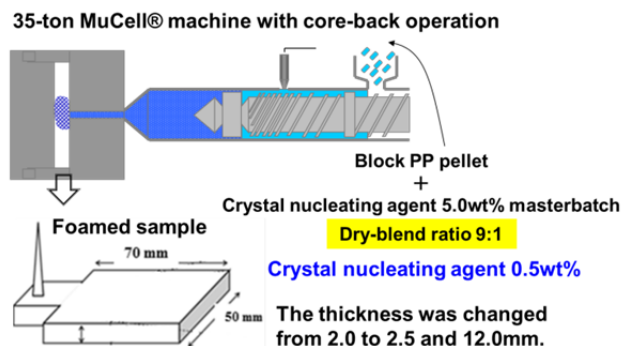


Fig. 2 Schematic View of Injection Process

2.3 特性評価

発泡サンプルの結晶化特性の測定には示差走査熱量計 (DSC) を用いた。条件は昇温10°C/min (室温~230°C) →保持1min→降温10°C/min (230°C~室温) とし、昇温時の吸熱プロファイルから融解熱量を、また降温時の発熱プロファイルから結晶化温度を求めた。

発泡倍率が1.25倍の低発泡倍率サンプルの気泡構造の観察には、X線CTを用いた。観察視野は0.5mm×0.5mmとし、サンプル表面から内部にかけて1.5mmまで観察した。データ解析は3D形態計測ソフトを用いて気泡径、気泡数及び空隙率を求めた。

発泡倍率が6倍の高発泡倍率サンプルの気泡構造の観察には、X線CTでは分解能が不十分であったため、走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いた。

曲げ特性は、平板から幅10mm, 長さ80mmの短冊を切り出し、試験速度2mm/minで測定した。

吸音測定用のテストピースは、発泡サンプルをφ40mmに切り出し、音波を入射させるため片側のスキン層をカッターナイフで除去した。吸音特性は、φ40mmの音響インピーダンス管装置を用いて垂直入射吸音率を測定した。測定周波数範囲は200~5000Hzとした。

3. 結果と考察

3.1 結晶化と発泡挙動

バッチ発泡装置を用いて熔融温度から120°Cに低下させたときの結晶化挙動は、Fig. 3に示すように純粋なホモPPでは球晶に成長したのに対し、結晶核剤を添加すると、球晶は現れず非常に微細な結晶となった。続いて、発泡挙動をFig. 4に示す。結晶が現れ始めた温度で減圧させると、純粋なホモPPでは球晶の界面で気泡が生成し、大きく成長した。一方、結晶核剤を添加したものでは微細な気泡が緻密に成長した。この結果から、ねらいどおり結晶が発泡

核剤として働くことが確認できた。

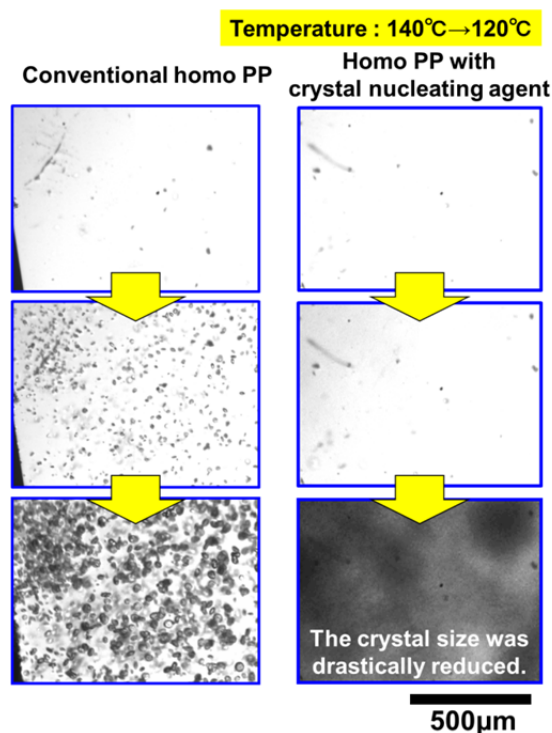


Fig. 3 Crystallization Behavior of Homo PP with/without Crystal Nucleating Agent

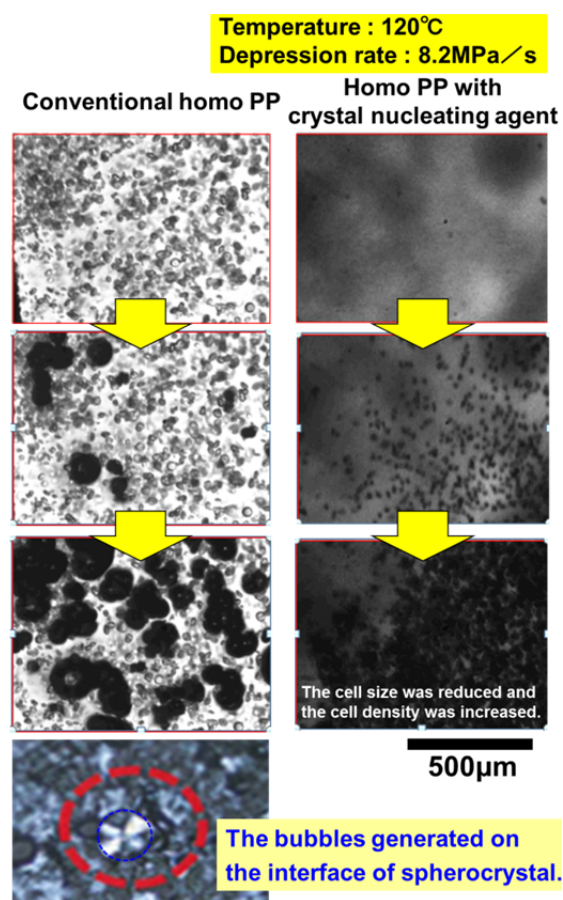


Fig. 4 Foaming Behavior of Homo PP with/without Crystal Nucleating Agent

更に自動車用ブロックPPについても観察を行った結果、ホモPP同様に気泡を微細化できることが確認できた。

3.2 機械的特性

機械的特性への効果確認として、自動車用のブロックPPを用い、初期板厚2.0mmから2.5mmにコアバック発泡した成形品の曲げ及び衝撃試験の結果をTable 1に示す。結晶核剤を添加することにより、通常PPの発泡体に対し曲げ強度を15%、曲げ弾性率を30%向上できることに加え、衝撃特性も最大衝撃力・パンクチャーエネルギーともに同等以上となることを確認した。

Table 1 Mechanical Properties of Foamed Samples

Properties	Unit	Conventional block PP	Block PP with crystal nucleating agent
Bending strength	MPa	15.2	17.2
Flexural modulus	MPa	694	915
Maximum force	N	1825	1947
Puncture energy	J	10.9	11.8

機械的特性向上に結晶化度が寄与しているか確認するため、示差走査熱量計で融解熱量を求めた (Table 2)。その結果、融解熱量は核剤有無でほぼ同等なので結晶化度に差がないと考えられ、機械的特性の向上に関してこの影響は小さいと考える。

Table 2 Crystallization Properties of Foamed Samples

Properties	Unit	Conventional block PP	Block PP with crystal nucleating agent
Crystallinity (Melting calorice)	J/g	74.1	75.0

次に、気泡構造の影響を確認するため、X線CTで結晶核剤有無で同じ発泡倍率の発泡体内部を観察し、3D形態計測ソフトで気泡径や空隙率を求めて比較した結果をFig. 5, 6に示す。スキン層からコア層にかけては、空隙率が急激に立ち上がって10%以上となる領域が通常PPに対し核剤ありはコア層側に約0.3mmシフトしている。また、板厚中央部（表面から1.0~1.5mm）に着目すると、核剤ありは気泡数が700倍以上も形成され、最大気泡径が10分の1以下となっている。これは、微細結晶化により気泡核生成が促進したことで、気泡成長を遅らせることができたためと考えられる。その結果、スキン層とコア層の境界にナノオーダーの超微細な気泡が形成されている。これが疑似的なスキン層として振る舞うことで、同じ発泡倍率でも発泡体の表層付近の剛性が向上し、曲げ及び衝撃特性の両特性が向上できたと推察する。

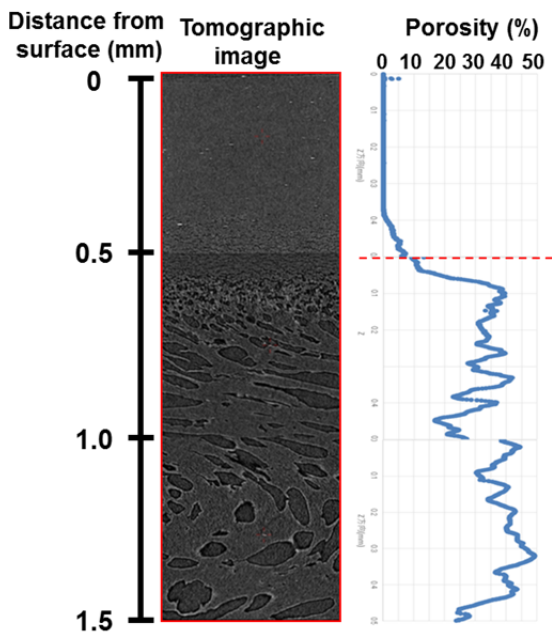


Fig. 5 X-ray Computed Tomography Data of Foamed Samples without Crystal Nucleating Agent

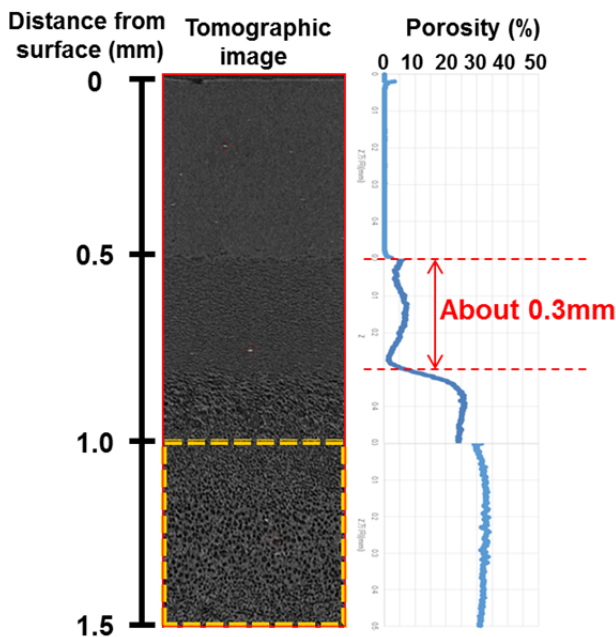


Fig. 6 X-ray Computed Tomography Data of Foamed Samples with Crystal Nucleating Agent

3.3 吸音特性

初期板厚2.0mmから12.0mmまで高倍率発泡させた成形品のコアバック方向と平行断面のSEM写真をFig. 7に示す。結晶核剤添加品は、気泡が微細化し、気泡壁が非常に薄くなり、気泡壁がマイクロ～ナノサイズに繊維化した構造になっていることが確認できた⁽⁷⁾。

通常PP発泡体では、発泡により気泡壁が延伸される際に、気泡壁に球晶を含むため弾性率が高く延伸されにくい状態となり、気泡壁が分厚くなってしまいます。一方、結晶核剤ありの発泡体では、微細結晶界面で多数の気泡核が生成し、更に気泡壁はラメラとアモルファス状態のため薄く引き延ばされやすく、フィブリル構造が形成されたと推察する。

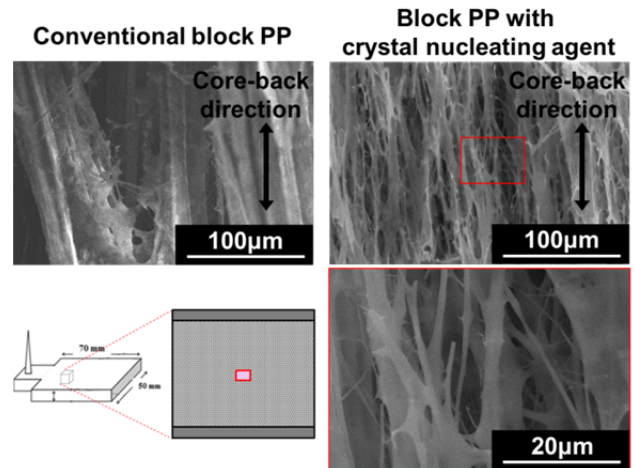


Fig. 7 SEM Micrograph of Foamed Samples

初期板厚2.0mmから12.0mmにコアバック発泡した成形品の垂直入射吸音率の周波数特性をFig. 8に示す。結晶核剤ありの発泡体では、通常PPの発泡体に比べ吸音率が全周波数域（200～5000Hz）で向上する効果が確認できた。これは、ナノサイズの緻密なフィブリル構造により、音波の粘性損失・熱交換損失が増大したものと推察する。

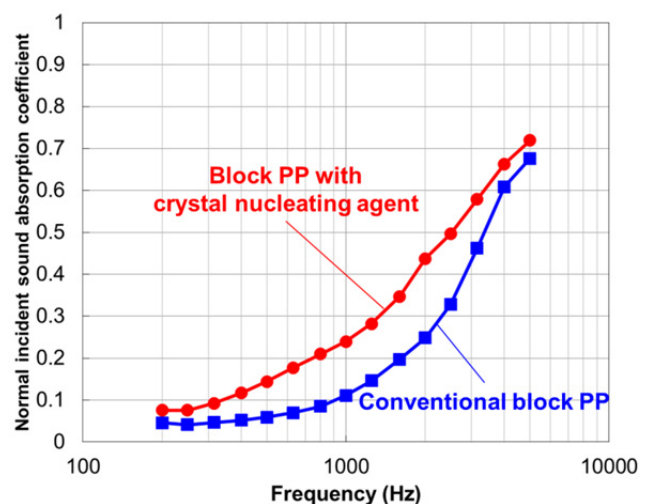


Fig. 8 Sound Absorption Properties of Foamed Samples

4. おわりに

超臨界流体発泡とコアバック法を組み合わせさせた射出発泡成形技術において、PPにゲル化特性を持つ結晶核剤を

添加し、結晶を微細化させ、発泡核剤として機能させることで気泡の微細化を実現した。

その結果、低発泡倍率の成形品では、気泡核生成を促進し、気泡成長を遅らせることで、表層付近の剛性を向上させる気泡構造を実現できた。これにより曲げ特性を向上させつつ、衝撃特性も同等以上に保持できることを確認した。

高発泡倍率の成形品では、コアバック時の延伸操作により、ナノレベルの繊維を微細気泡構造体の中に造り込み、吸音率を向上できることが分かった。

参考文献

- (1) 小川ほか：発泡成形技術を用いたドアモジュール基材の開発，マツダ技報，No.27，pp.21-25 (2009)
- (2) 梶山ほか：CX-5への発泡成形ドアモジュールの適用，マツダ技報，No.30，pp.109-113 (2012)
- (3) 宮本ほか：発泡成形技術を用いたドアモジュール用基材の開発，成形加工シンポジウム'12前刷集，pp.29-30 (2012)
- (4) 小林ほか：高分子融液および有機溶媒物理ゲルにおける1,3:2,4-cis-O-インサイド-ビス-O-(p-メチルベンジリデン)-D-ソルビトールの高次構造形成，高分子論文集，Vol.55，No.10，pp.613-627 (1998)
- (5) T. A. Shepard, et al. : Self-organization and polyolefin nucleation efficacy of 1,3:2,4-di-p-methylbenzylidene sorbitol, J. Polym. Sci., Part B, Polym. Phys., 35, pp. 2617-2628 (1997)
- (6) R. Miyamoto, et al. : Preparation of micro / nanocellular polypropylene foam with crystal nucleating agents, Polym. Eng. Sci., 54 (9) , pp.2075-2083 (2014)
- (7) 特許出願番号：特願2014-111478

■ 著 者 ■



宮本 嗣久



小林 めぐみ



金子 満晴



大嶋 正裕