

平成 29 年 8 月 25 日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26289289

研究課題名(和文) 高分子多孔構造の制御を可能とするグリーンな射出発泡成形原理の確立と成形装置の開発

研究課題名(英文) Development of Green Microcellular Plastic Foam Injection Molding Technology

研究代表者

大嶋 正裕 (Masahiro, Ohshima)

京都大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：60185254

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 12,300,000円

研究成果の概要(和文)：従来、高い空隙率で微細な孔構造をもつ発泡体を生産するには、超臨界状態のCO₂やN₂を発泡剤として利用する射出成形手法が採用されてきた。本研究では、熱可塑性樹脂の内部にマイクロメータ・スケールの平均径の微細気泡を有する発泡体を製造するための工業的成形手法として、昇圧装置を使わずに、CO₂やN₂をボンベから直接射出成型機に導入し発泡剤として利用する、あるいは空気をコンプレッサーを使って成型機に直接導入し発泡剤として利用する、低装置コストで低運転コストな新規な射出発泡成形装置を開発した。

研究成果の概要(英文)：A new foam injection molding technology was developed to produce microcellular foams without using supercritical fluid pump units. In this technology, physical blowing agents (PBA), such as nitrogen (N₂), carbon dioxide (CO₂) and compressed air (Air) are delivered directly from their gas cylinders into the molten polymer through a venting vessel, which is equipped at close to the screw tip. The amount of gas delivered into the molten polymer is controlled by the secondary reducing pressure of the reducing valve of the gas cylinder and the outlet (back) pressure of the venting vessel. Microcellular polypropylene foams were successfully prepared using the developed foam injection molding technology with 2-6 MPa CO₂, 2-8 MPa N₂ or 4-8 MPa Air.

研究分野：化学工学

キーワード：Foam Injection Molding Microcellular Foam Green Prodess

1. 研究開始当初の背景

従来から高分子の多孔構造体の作製手法として、相転移、発泡、延伸、抽出、焼結、凍結法などがある。その中で、物理発泡法は最も汎用性が高く工業的にもよく使われる手法であった。この物理発泡法の新しい手法として、1980年代に、超臨界二酸化炭素を物理発泡剤として使い孔径がマイクロスケールの多孔体を創製する“超臨界発泡法“や”マイクロセルラーフォーム“と呼ばれる手法が提案された。爾来、超臨界発泡法の発展的技術開発がなされてきた。しかし、これらの技術は、40MPaの超臨界二酸化炭素や同等の圧力の窒素を発泡剤とする高圧のガスを使っているために、安全性の点からも環境負荷の観点からも普及の妨げになっていた。この問題を解決すべく、今一度、基本に戻って科学的にかつ工学的に物理発泡法の体系を整理し、高圧なガスを使わず空気等で微細発泡成形ができる環境負荷の少ない新たな発泡成形技術の確立が必要であった。

2. 研究の目的

高圧二酸化炭素や窒素から転換し、ガスボンベ圧以下の窒素、究極的には高圧ガス製造適用範囲外の5MPa以下の圧力の空気を発泡剤として利用し、表面のテクスチャー・孔サイズ・孔密度を自在に制御した高分子多孔部材を作り出せる物理発泡装置の開発ならびに技術を確立することを目的とした。そのために必要な物理発泡の基本原則を、高分子材料物性・単位操作(場の原理)・装置設計の間の因果関係としてまとめ、適正高分子材料の開発、新規な発泡射出成形装置の設計として具現化し、高断熱・吸音・光制御性能をもった高分子多孔部材を創製することを目指した。

3. 研究の方法

上記目的を達成するために次の3つのサブテーマを設定して研究を遂行した。1)気泡核生成・成長現象の解析と発泡現象のモデル化。2)結晶核を発泡核として利用するために、急速冷却過程での結晶性樹脂中での結晶生成・成長メカニズムのモデル化と気泡径の微細化への応用、3)空気を発泡剤として利用できる低環境負荷の射出発泡成形装置を開発。

研究開始前に、ネットワーク構造を樹脂中で形成する添加剤の気泡核生成への効用が高い可能性を見出していたことから、樹脂中でネットワーク構造を形成するソルビトール系結晶核剤(以下MD)(1,3:2,4bis-O-(4-methylbenzylidene)-D-sorbitol gelling agent (Gel-all MD, 新日本理化)、セルロースナノファイバー、PTFEを添加剤ならびに発泡核剤として選び、2から10倍の発泡倍率で微細な(平均100 μ m以下の直径の気泡径)発泡部材の創製実験を、当初は、現有の発泡射出成形装置で、後半では3)で新規に開発した射出発泡成形装置で実施した。

実験を通して、樹脂のレオロジー特性が発

泡体セル構造に与える影響ならびに成形条件が発泡体のセル構造に与える影響を把握しモデル化することを実施した。また、射出成形手法では、可塑性樹脂の場合には、溶解度の小さい窒素の方が、二酸化炭素よりも微細な気泡を形成できることを理論的に明らかにし、実験的に検証するため、発泡剤を二酸化炭素から窒素に切り替え実験を行った。熱可塑性樹脂として、ここではポリプロピレン(iPP)を検討した。具体的には、立体規則性の高いiPP(F133A、プライムポリマー、MFR=3)と伸長粘性の高い長鎖分岐型のPP(MFX6、日本ポリプロピレンJPP)を実験に使用した。

4. 研究成果

4.1 結晶性の制御

結晶性樹脂の微細発泡に関しては、樹脂の結晶を微細化し、その結晶を気泡核剤(気泡の発生サイト)とすることが気泡の微細化に対して高い効果をもたらすことを見出した。とりわけ、高温では樹脂に相溶し、冷却過程で相分離を起こして、微細結晶の生成サイトとして機能するソルビトール系の結晶核剤が有効で、高い気泡核生成機能を発現することが分かった。

そこで、2)のサブテーマにおいて実際の成形プロセス相当の高い冷却速度が再現可能な超高速DSC(FSC)を用いて、結晶核剤(MD)のiPPの結晶核剤効果を評価した。試料を190 $^{\circ}$ Cまで昇温し、2秒間保持後、-50 $^{\circ}$ Cまで一定の速度で冷却した際の結晶化挙動を評価した。同一試料について、冷却速度を1~4000Ks $^{-1}$ まで変えながら繰り返し測定した。図1に190 $^{\circ}$ Cから冷却速度10、50、100、500、1000Ks $^{-1}$ で冷却した際の、iPP単体及びMD3wt%添加iPPの結晶化ピークを示す。10~500Ks $^{-1}$ での冷却速度では、iPP単体の結晶化ピークに比べて、MD3wt%添加iPPは高い温度で結晶化が進行した。また冷却速度1000Ks $^{-1}$ では、iPP単体で結晶化ピークが見られないが、MD3wt%添加iPPでは結晶化ピークが観察された。図中、10Ks $^{-1}$ の結晶化カーブに示すように、結晶化ピークトップ温度(T_{pc})と結晶化開始温度(T_{on})を求め、結晶化挙動の冷却速度依存性を評価した。

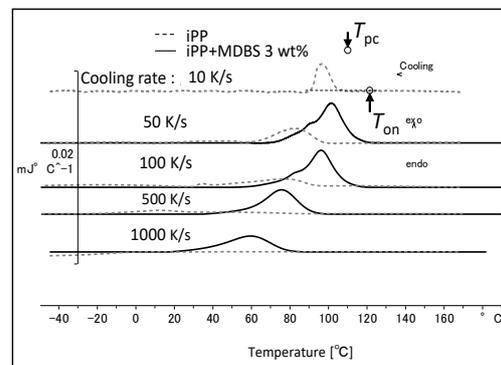


図1 FSC非等温冷却過程のiPPおよびiPP/MD(3%)の結晶化挙動の熱曲線

図2にiPP単体及びMD 3 wt%添加iPPの各冷却速度における結晶化開始温度 (T_{on}) の変化を示す。iPP単体では、 1 K s^{-1} 以上の冷却速度域で 110°C 以下において結晶化が開始したのに対し、MD添加により全冷却速度で大幅に T_{on} が上昇し、高温で結晶化が開始していることがわかった。また、偏光顕微鏡で観察すると、MD 3 wt%添加iPPは、非常に微細な結晶を形成していることが分かった。これらの結果は、MD添加による非常に高い不均一核生成促進効果を示唆している。

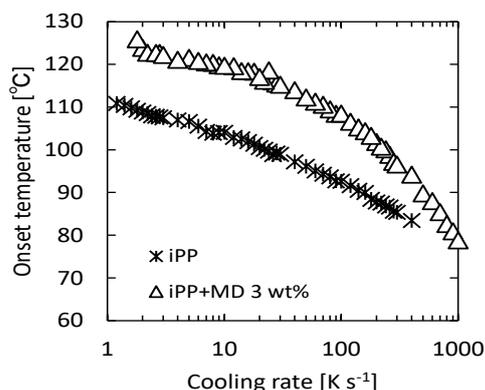


図2 iPPおよびiPP/MD(3%)の高速冷却過程での結晶化開始温度 (T_{on})

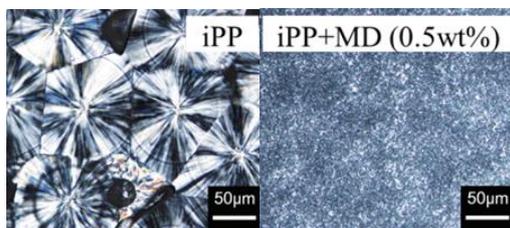


図3 iPPおよびiPP/MD(0.5%)の結晶の偏光顕微鏡像

4.2 結晶核剤を発泡核剤として利用した発泡射出成形のセル構造と特性

図4aとbは、従来の手法で作った微細発泡体と結晶核剤を併用して作った微細発泡体の断面のX線トモグラフィとそれから計算した孔径と空隙率分布を示している。表層(上)からおよそ $500\mu\text{m}$ 当たりまで無発泡層(スキン層)がどちらの発泡体にも存在する。結

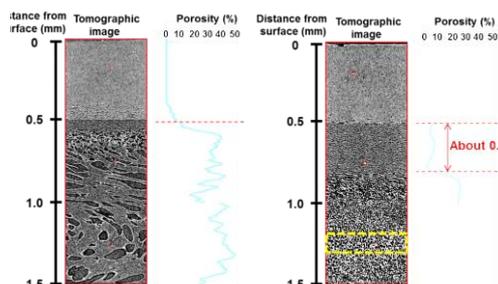


図4 a) iPPおよびb) iPP/MD(0.5%)の発泡射出成形品

晶核剤併用の発泡品は、そのスキン層の下層(表層より $500\sim 800\mu\text{m}$ の位置)にナノオーダーの孔径の気泡層が存在し、さらに内部には、ソルビトールの添加によって、より微細化した孔構造ができていている(図4b)。この構造により、比曲げ強度が未発泡射出成型品(ソリッド)よりも高いものが得られている。

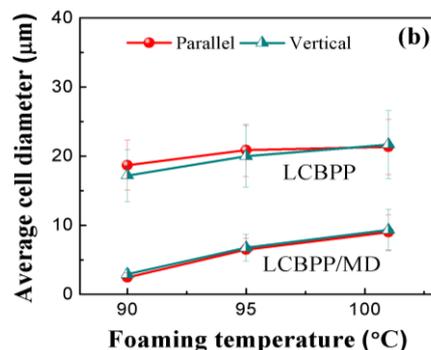


図5 LCBPPとLCBPP/MDの2倍発泡体のセル径 (vertical:コアバックに垂直方向断面のセル径、parallel;コアバックに平行な断面のセル径)

図5は、伸長粘性の高い長鎖分岐型ポリプロピレン(LCBPP)のみと、そのLCBPPにソルビトール系の結晶核剤(MD)を添加し、 N_2 を発泡剤として種々の発泡温度で発泡倍率2倍にまで発泡して得られた発泡体の平均セル径を示している。発泡温度 90°C で、最小平均セル径 $2.5\mu\text{m}$ 以下の発泡体が成形できている。また、図6は、未発泡体と、最小平均セル径の発泡体、それと同じ発泡温度、発泡倍率で発泡したLCBPPの発泡体の引張試験の結果である。(LCBPP)に結晶核剤を添加することにより、高い延性を有する発泡体が成形できている。

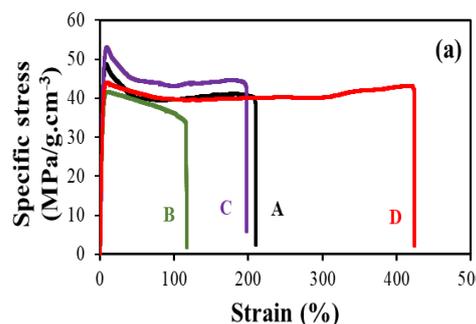


図6 引張試験(A)非発泡LCBPP、(B)LCBPP発泡体(発泡倍率2倍)、(C)非発泡LCBPP/MD、(D)LCBPP/MD発泡体(発泡倍率2倍)

4.3 新規開発発泡射出成形装置

これらの材料に関する知見を活かして、熱可塑性樹脂の内部にマイクロメートル・スケールの径の微細気泡を有する発泡体を製造するための新たな装置として、日立マクセルなら

びに日本製鋼所の協力のもと、CO₂やN₂の昇圧装置を不要とする射出発泡成形装置 (J35AD-30H、日本製鋼所)を開発した。その装置は、図7に示すように発泡剤注入用のガスインジェクターバルブとベント孔とベント容器を装備している。このインジェクターバルブの開口時間とベント容器の圧力によって、発泡剤の樹脂への溶解量ひいては発泡体のセル構造を制御することができる。

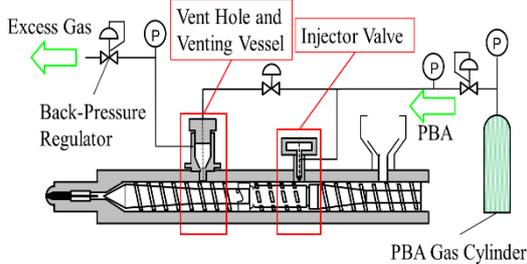


図7 新規開発発泡射出成形機

この装置の性能の検証を iPP (F133A、プライムポリマー、MFR=3) に、1,3:2,4 bis-O-(4-methylbenzyliden)-D-sorbitol gelling agent (Gel-all MD、新日本理化学) を 0.5% 添加した材料を使い、発泡剤には N₂ (99.9%純度) あるいは、CO₂ (99%純度) を用いて、行った。

インジェクターバルブの開口時間を 0 秒として、ベント部からの発泡剤注入のみとした成形を実施した。その際、ベント部の圧力を N₂ で 4,5,6MPa と種々変えて、圧力による発泡体セル構造の制御性を評価した。図8は、それぞれのベント圧力で成形できた異なる発泡倍率の発泡体の SEM 写真を示す。明確にベント部からボンベ圧以下で発泡剤が注入でき微細発泡成形ができていること、ならびにその圧力レベルが 4MPa から増加するに伴い、樹脂に溶解するガス量が増え、実現できる最大発泡倍率が増加していることがわかる。

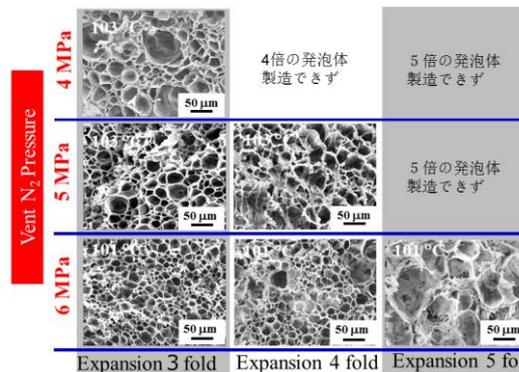


図8 新規開発射出発泡成形機でベント圧力を変化させて発泡させた LCBPP/MD の断面 SEM 写真

図9には、ベント部の圧力を N₂ では 4~6MPa の範囲で変化させ、CO₂ では 5MPa で加圧し、コアバック時間を変えて発泡射出成形して作成した 2 倍~5 倍の発泡体の平均セル

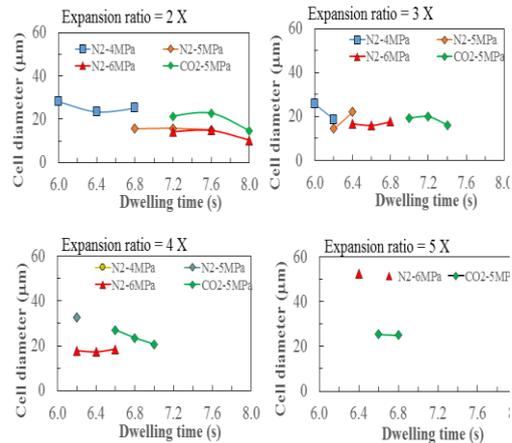


図9 CO₂あるいはN₂のベント注入法により成形した発泡体のセル径とコアバックタイミング (発泡温度と等価) の関係

径を示している。セル径は、ベント圧が同じであれば、N₂、CO₂でほとんど差がなくおよそ 20 μm となっている。発泡倍率が大きくなるに従い、所定の倍率の発泡体を実現できるコアバック時間の操作可能領域 (発泡温度の領域と等価) が狭くなっていくことがわかる。また、ベント圧が低いほど、実現できる発泡倍率が小さくなること、逆に言えば、発泡倍率の高い発泡体を作ろうとするとベント圧を上げベントから供給するガスを増加させる必要があることが分かった。

図10は、合成空気でベント部を 5 あるいは 6MPa に加圧し、コアバック射出発泡で作成した 4 倍発泡体のセル構造の SEM 写真 (コアバックに垂直断面) である。本装置を用いれば、空気でもマイクロセルラーが作成できることがわかる。5 倍の発泡体は空気では実現できず、実現するにはベント圧を 6MPa にする必要があった。このように空気を発泡剤として、開発装置では成形できることが分かった。

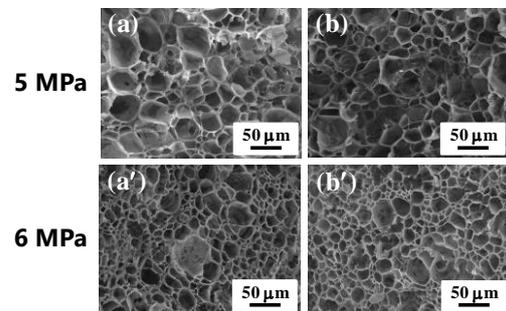


図10 空気を発泡剤として成形した 4 倍発泡体の断面 SEM 写真

4.4 まとめ

iPP に対する MD 結晶核剤効果を DSC 測定により調べた。1~1000 K/s の高速冷却条件においても、MD 添加により結晶化開始温度が顕著に上昇した。また等温結晶化解析の結果からも、MD の非常に高い iPP 結晶化促進効

果を確認することができた。また、N₂、CO₂、空気を超臨界状態まで昇圧・昇温することなく微細発泡体が製造できる発泡射出成形機を開発した。とりわけ、ベント孔からだけのガス注入で微細発泡体が作成できることが実証できた。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 3 件)

- 1) Ryoma Miyamoto, Shunya Yasuhara, Haruo Shikuma, Masahiro Ohshima, "Preparation of micro/nano cellular polypropylene foam with crystal nucleating agents", Polymer Engineering and Science, 54, 9, pp. 2075-2085 (2014)
- 2) Long Wang, Shota Ishihara, Yuta Hikima, Masahiro Ohshima, "Fabrication of High Expansion Microcellular Injection Molded Polypropylene Foams by Adding the Long Chain Branches", Ind. Eng. Chem. Res., 55, pp.11970-11982 (2016), (DOI:10.1021/acs.iecr.6b03641)
- 3) Atsushi Yusa, Satoshi Yamamoto, Hideto Goto, Hiromasa Uezono, Fumiya Asaoka, Long Wang, Megumi Ando, Shota Ishihara and Masahiro Ohshima "A New Microcellular Foam Injection Molding Technology Using Non- Supercritical Fluid Physical Blowing Agents", Polymer Engineering and Science, 57, pp.105-113, (2017), (DOI: 10.1002/pen.24391)

[総説・解説] (計 3 件)

- 1) Atsushi Yusa, Satoshi Yamamoto, Hideto Goto, Hiromasa Uezono, Long Wang, Shota Ishihara, Masahiro Ohshima, "Novel microcellular foam injection molding technology", Society for Plastic Engineers Plastic Research online, 12 Sept. 2016, <http://www.4spepro.org/view.php?source=006704-2016-09-06>
- 2) 大嶋正裕, "超臨界発泡成形技術の現状とこれから", FOAMS2015 から見る世界の潮流 (新しい可能性を秘めた発泡成形技術) プラスチックエージ Plastics age 60(7), 32-37, 2014-07
- 3) 大嶋正裕, "微細発泡成形技術の可能性-材料プロセッシングによる高分子材料の開発", pla-topia, 51, pp.1-6, Polyplastics 2016

[学会発表] (計 6 件)

- 1) Shunya Yasuhara, Shota Ishihara and Masahiro Ohshima, Experiments and Computer Simulations of microcellular Foam Injection Molding with Coreback Operation for Polypropylene, International Conference on Advances in Foam Materials & Technology 2014, Newark, USA (2014)
- 2) 安東恵, 引間悠太, 大嶋正裕, "セルロースナノファイバー添加が急速冷却場におけ

る iPP の結晶化に与える影響", 成形加工シンポジウム'15, 福岡大学, 11 月 (2015)

- 3) 浅岡史哉, 遊佐敦, 山本智史, 後藤英夫, 上園裕正, 大嶋正裕, "超臨界流体を使わないで微細発泡体を製造する新しい射出発泡成形技術-ポリプロピレンの微細発泡", 第 27 回プラスチック成形加工学会年次大会, 東京, 6 月 (2016)
- 4) 遊佐敦, 山本智史, 後藤英斗, Long Wang, 大嶋正裕, "超臨界流体を使わないで製造する射出発泡成形技術・第 2 報", 成形加工シンポジウム 16, 10 月 (2016)
- 5) Long Wang, Atsushi Yusa, Satoshi Yamamoto, Hideto Goto, Hiromasa Uezono, Fumiya Asaoka, Shota Ishihara, Yuta Hikima and Masahiro Ohshima, "A New Foam Injection Molding Technology Use Non-Supercritical Fluids as Physical Blowing Agents", 32nd Polymer Processing Society Mtg., Lyon, France, 2016 July 29
- 6) Masahiro Ohshima, Long Wang, Shota Ishihara, Atsushi Minato, "Fabricating Injection-molded Bars of High Expansion Microcellular Polypropylene Foams by Introducing a Crystal-Nucleating Agent", Polymer Foam conference (PFC-16), (Shanghai, China), 2016 Oct. 18

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

[その他]

<http://www.cheme.kyoto-u.ac.jp/6koza/ja/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

大嶋正裕 (OHSHIMA, Masahiro)
京都大学、大学院工学研究科・教授
研究者番号：6 0 1 8 5 2 5 4

(2) 研究分担者

長嶺信輔 (NAGAMINE, Shinsuke)
京都大学、大学院工学研究科・准教授
研究者番号：3 0 3 3 5 5 8 3
引間悠太 (HIKIMA, Yuta)
京都大学、大学院工学研究科・助教
研究者番号：5 0 7 2 1 3 6 2

(3) 連携研究者

(4) 研究協力者

遊佐敦 (YUSA, Atsushi)
日立マクセル株式会社
山本智史 (YAMAMOTO, Satoshi)
日立マクセル株式会社
Long Wang
京都大学、特定助教