

令和 5 年 5 月 19 日現在

機関番号：15401

研究種目：基盤研究(B)（一般）

研究期間：2020～2022

課題番号：20H02506

研究課題名（和文）マイクロセルラープラスチックスの発泡過程の解明と定量的予測可能な理論モデルの確立

研究課題名（英文）Study on the foaming process of microcellular plastics and its prediction by theoretical model

研究代表者

滝島 繁樹 (Takishima, Shigeki)

広島大学・先進理工系科学研究科(工)・教授

研究者番号：10188120

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 13,800,000円

研究成果の概要（和文）：気泡合一現象を観察すると共に、この結果を定量的に表現できる気泡合一速度の推算式を開発した。合一前の気泡間の接触面の径と厚みは単純な幾何学モデルと粘弾性モデルを組み合わせることで表現できた。さらに、接触面の破裂の条件として、気泡径に対する接触面の径の比が約0.4であることが明らかになり、これにより接触面の破裂までの時間を予測できた。

発泡シミュレーションで必要となる溶解度、拡散係数、粘度、界面張力等の物性値の測定と推算法の開発を行うと共に、EVAc+CO₂系に対して発泡実験とシミュレーションを行い、気泡核生成と気泡成長に対する操作条件、モノマー組成、混合物物性の影響を明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

発泡樹脂は日用品から構造部材まで幅広く大量に使用されている。本研究では物理発泡法で未解明であった気泡合一過程に対して気泡の接触から合一までの速度を表現する物理モデルを開発した。本モデルは気泡成長の初期段階におけるものであるが、これを応用することで後期段階の合一現象も近い将来に予測できると思われる。また、本研究では発泡シミュレーションに必要な各種物性値を蓄積すると共に、その推算法を進歩させた。以上の成果により、発泡過程全体のシミュレーションを用いた所望の発泡構造を得るための操作条件の予測に大きく前進し、軽量で高機能な製品の開発や化石原料の削減に貢献できると考えられる。

研究成果の概要（英文）：In addition to observing the bubble coalescence phenomena, a prediction model for the bubble coalescence rate that can quantitatively express the experimental result has been developed. The diameter and thickness of the contact surface between the bubbles could be expressed by combining a simple geometric model and a viscoelastic model. Furthermore, as a condition for rupture of the contact surface, it was revealed that the ratio of the diameter of the contact surface to the bubble diameter was about 0.4, thereby predicting the time until the rupture of the contact surface.

Gas solubility, diffusion coefficient, viscosity, and interfacial tension required for foaming simulation have been measured for several systems and their prediction methods developed. Moreover, foaming experiments and simulations have been conducted for EVAc + CO₂ system to clarify the effects of operating conditions, comonomer composition, and mixture properties on bubble formation and bubble growth.

研究分野：化学工学

キーワード：発泡プラスチック 超臨界流体 気泡合一 ガス溶解度 拡散係数 界面張力 物理発泡

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

発泡樹脂は軽量性、断熱性、緩衝性、吸音性などの特徴を有していることから、日用品から構造材料まで、幅広い分野で使用されており、近年では特にマイクロセルラープラスチック(MCP)と呼ばれる微細発泡樹脂が注目されている。MCPは、高圧のCO₂やN₂を物理発泡剤として使用し、従来の発泡樹脂に比べて極めて微細な気泡が数多く存在する発泡樹脂であり、発泡による機械的強度の低下を最小限に抑えることができるため、自動車の内外装部品をはじめとして軽量性と機械的強度を両立させた部材への応用が急速に進められている。また、CO₂やN₂は従来の物理発泡剤である代替フロンや炭化水素ガスに比べて環境適合性が高く、安全かつ安価であることも大きな利点である。

物理発泡法による発泡樹脂の製造は、1)樹脂への発泡剤の溶解、2)減圧/加熱による気泡核の生成、3)気泡の成長、4)気泡の合一、および5)冷却による発泡構造の凍結の5つの過程からなる。発泡樹脂製品の特性や機能は原料樹脂の特性と発泡構造によって決まり、発泡構造は操作条件と樹脂+発泡剤混合系の物性によって決まる。したがって、目的とする発泡樹脂製品を製造するためには、「発泡樹脂製品の特性や機能」⇔「原料樹脂の特性と発泡構造」⇔「樹脂+発泡剤混合系の物性と操作条件」の関係性を明らかにすることが必須であり、これまでに多くの技術者・研究者によってこれらの関係の実験的および理論的研究が精力的になされてきた。

上記の5過程のうち、1)樹脂への発泡剤の溶解については本申請者の報告を含めてかなりの知見があり、5)の発泡構造の凍結については冷却時の樹脂の粘度上昇等を考慮すればよい。また、3)気泡の成長については、界面張力に起因する気泡内外の圧力差、溶解している発泡剤の気泡内への拡散・流入、および界面張力と樹脂の粘弾性抵抗に逆う気泡径の拡大を適切な微分方程式で表し、これらを数値的に解くことによって定量的な予測が可能となっている。一方、2)気泡核の生成については、均一あるいは不均一気泡核生成理論が広く使用されているが、実験結果に一致させるためには何らかのフィッティングパラメータが実験毎に必要であり、気泡核生成速度を予測するには至っていない。さらに、4)気泡の合一に関しては、合一現象を直接的に扱った実験的および理論的検討はほとんどなく、ほぼ手付かずの状態と言ってよい。

2. 研究の目的

本研究では高圧のCO₂やN₂を用いた微細発泡樹脂の製造において、関連する物性値の測定と、気泡核生成、気泡成長、および気泡合一の各過程に対して実験的および理論的検討を行うことにより、「操作条件 樹脂+発泡剤系の物性 発泡構造」の関係性を明らかにすると共に、最終的な発泡構造を予測できるシミュレーションモデルを開発することを目的とする。本研究の学術的な独自性と創造性は以下の通りである。

- (1) これまで予測が困難であった気泡核生成速度に関し、粘性媒体中での低分子物質の分子動力学シミュレーションを行うことにより、低分子クラスターの生成速度、クラスターの大きさの分布、各サイズのクラスターの成長/消失割合を明らかにし、これによって定量的予測が可能な均一気泡核生成理論を開発しようとする。特に、高分子を巨大な鎖状分子として扱うのではなく、連続的な粘性媒体として扱うことによってシミュレーションサイズを拡大する手法は独自性と創造性が高い。
- (2) これまでほとんど研究がなされていない、樹脂中の気泡合一の現象に関し、可視化実験によって合一の挙動を観察すると共に、レオロジー性質と界面の運動方程式による検討によって気泡合一速度を推算できるモデルを構築しようとする。
- (3) 気泡核生成、気泡成長、気泡合一、構造凍結の全過程を含む発泡シミュレーションモデルを構築し、本申請者が得意とする樹脂+発泡剤系の物性値の精密測定・推算の結果を組み込んで、広範囲の樹脂+発泡剤系に対する発泡構造の定量的予測を可能にしようとする。全過程を含む発泡シミュレーションモデルは現在まで発表されておらず、かつ、気泡成長過程を除いては推算可能なモデルも開発されていない。

3. 研究の方法

本研究では研究期間内に以下の事項を明らかにすることを目標とする。なお、分担については、研究代表者である滝島は全ての検討項目を主導する。研究分担者の木原(高分子レオロジーと材料プロセスが専門)は気泡合一の検討を分担し、宇敷(高圧流体物性とその工学的応用が専門)は発泡シミュレーションの開発と物性値の推算を分担する。

- (1) 樹脂+発泡剤系の気泡核生成速度推算式の確立(滝島, 大学院生1名)

粘性媒体中の低分子物質の分子動力学シミュレーションを行い、低分子クラスターの発生速度、クラスターの大きさの分布、各大きさのクラスターの成長/消失割合に対する、温度、圧力、過飽和度、各種物性の影響を明らかにする。鎖状高分子を厳密に表現した分子動力学シミュレーションは計算時間の点で困難なため、樹脂と同様なレオロジー特性とポテンシャルエネルギー特性を有する均一媒体を空間に満たし、この中で過飽和状態の低分子の運動を追跡することで、10⁴程度の分子数の分子シミュレーションを可能にする。計算には備品で計上したワークステーションを用いる。この結果を基に均一気泡核生成速度式のクラスター生成速度項を修正すると共に、クラスターの大きさ毎に成長/消失割合を表現した積分型の気泡核生成速度式を構築する。さらに後述の発泡実験結果と比較することで、

様々な樹脂 + 発泡剤系に対して推算可能な気泡核生成速度式を確立する。

(2) 気泡合一速度推算式の開発(滝島, 木原, 大学院生 1 名)

現有の可視型発泡実験装置を用いて種々の条件で気泡合一現象を観察すると共に、この結果を定量的に表現できる気泡合一速度の推算式を開発する。実験においては特に樹脂のレオロジー特性(せん断粘度、伸長粘度、法線応力差等)と界面張力を広い範囲で変化させ、これらの物性によって合一の際に界面形状がどのように変化していつ破裂し、その後、どのように単一球状気泡に変化するのかを明らかにする。この測定には備品で計上したハイスピードカメラを使用する。この結果を基に近接複数気泡周囲の樹脂の運動方程式を表現し、その数値解析結果と実験結果と比較することで精度の高い気泡合一速度推算式を開発する。

(3) 樹脂 + 発泡剤系の発泡シミュレーションモデルの確立(滝島, 木原, 宇敷, 大学院生 2 名)

気泡核生成、気泡成長、気泡合一、構造凍結の4過程からなる発泡シミュレーションモデルを構築する。本申請者は既に気泡核生成と気泡成長を連立した等温下での発泡シミュレーションモデルを開発しており、これに上記の(1)と(2)の結果を組み込むと共に、構造凍結のための温度変化(主に粘度が増加して構造が凍結される)を導入して、発泡の全過程を連続的に表現できるシミュレーションモデルとする。また、以前のモデルでは気泡の分布状態を考慮していなかったが、新モデルでは樹脂中の発泡剤濃度分布に応じて気泡を発生させることで気泡の分布状態を決定し、気泡間距離に応じて成長と合一を計算することで現実の発泡過程に近いモデルとする。

シミュレーションの結果の妥当性を検討するために、発泡実験も行う。発泡剤には CO₂ と N₂、樹脂には汎用性の高い LDPE, PP, PS, PMMA, PVC, PC などを用い、温度は 100 ~ 250 °C、圧力は 20 MPa まで、減圧速度は 1 ~ 20 MPa/s とする。この実験では減圧に伴う気泡数と気泡径分布の経時変化を測定する。また、(1)の分子動力学シミュレーションの結果も気泡成長の初期段階までの仮想実験結果として利用する。

なお、本シミュレーションモデルには溶解度、拡散係数、レオロジー性質(せん断粘度、伸長粘度等)、および界面張力の推算 / 相関式が含まれ、これらの物性の多くは本申請者が測定した実験値を基礎としている。しかしながら、極めて重要な物性である界面張力については測定装置を有しておらず、他者による実験値の報告も限定的であるため、備品で計上した界面張力測定装置(ペンダントドロップ式)によって実験値を蓄積する。

4. 研究成果

(1) 樹脂 + 発泡剤系の気泡核生成速度推算式の確立

粘性媒体中の低分子物質の分子動力学シミュレーションを行うためのソフトウェア開発を行った。樹脂と同様なレオロジー特性とポテンシャルエネルギー特性を有する均一媒体を空間に満たし、この中で過飽和状態の低分子の運動を追跡することで、10⁴ 程度の分子数の分子シミュレーションを可能にすることを目指した。しかしながら、媒体の粘性だけでは低分子の拡散速度を実験値に合わせる事ができず、これは実際には高分子鎖が存在することで低分子の移動が直線的ではないことによると思われる。また、10⁴ 程度の分子数では生成するクラスターの数少なく、これ以上の分子数では実時間に対応する程度のシミュレーションが極めて長時間になってしまうことも問題であった。このため、本テーマについて成果を得ることができなかった。

(2) 気泡合一速度推算式の開発

まず、可視化発泡実験を行い、合一過程を観察・解析した。実験試料には汎用性が高く、高圧ガスを含む混合系の物性値が豊富な polypropylene(PP) と CO₂ を使用した。発泡実験の飽和温度は PP の結晶化温度よりも 70 °C 高い 183 °C、飽和圧力は 15 MPa、減圧速度は合一過程が観察しやすい 0.03 MPa/s 程度とした。気泡のサイズを精度良く測定するためには観察倍率をかなり上げる必要があり、一度の実験で観察・解析できる合一気泡数が少ないため、同一発泡条件で実験を繰り返し、20 程度の合一過程をビデオに収めた。これを画像に落とし、合一前の 2 個の気泡の中心間距離、気泡径、接触径 (2 個の気泡の接触面の直径)、膜厚 (接触面の厚み) を時間の関数として測定すると共に、合一後の気泡についても様々な部分の寸法の経時変化を測定した。実験結果の解析により、以下のことが分かった。

気泡成長に伴い、気泡径は初期に急激に増加し、その後は緩やかに増加する。

中心間距離は時間に対してほぼ直線的に増加する。この現象は定性的には発泡による樹脂の体積膨張から表現でき、遠く離れた気泡の中心間距離は定量的にも予測できるが、隣接した気泡の中心間距離は気泡ペア毎に異なる速度で増加する。

接触径は初期に急激に増加し、その後、ほぼ一定値となった後に合一 (接触面の破裂) によって再び急激に増加する。このことから合一は実験的には容易に判定できる。

接触面の膜厚は急激に減少して 0 に近づく。(ただし、膜厚を正確に測定するためには接触面に対して平行に撮影する必要があり、さらに倍率の問題もあるため、膜厚が小さいときの測定が困難であった。)

合一後は比較的短い時間で球形に変化し、その間に他の気泡との合一を繰り返す可能性は小さい。

次に、接触径と膜厚の経時変化を予測するモデルを構築した。球形部分の半径が R' の 2 つの気泡が中心間距離 l だけ離れて存在し、気泡間に膜厚 h の円筒状の接触面を形成するとき、幾何学的関係から接触径 D_f は(1)式で表される。

$$D_f = \{4R'^2 - (l - h)^2\}^{1/2} \quad (1)$$

一方、接触部分のポリマー相がニュートン流体であると仮定し、これが界面張力によって生じる気泡内外の圧力差によって圧縮されていると考え、接触面の膜厚 h の経時変化は(2)式で表される。

$$\frac{dh}{dt} = -\frac{16\gamma h^3}{3\eta R D_f^2} \quad (2)$$

ここで、 γ は界面張力、 η は粘度、 R は気泡を真球としたときの半径 (R' と D_f より計算可能) である。観察結果より D_f と h の初期値と各時刻の l , R' を与え、(1), (2) 式を連立して数値的に解くことにより、 D_f と h の経時変化を求め、観察結果と比較した。その結果の例を図1に示す。

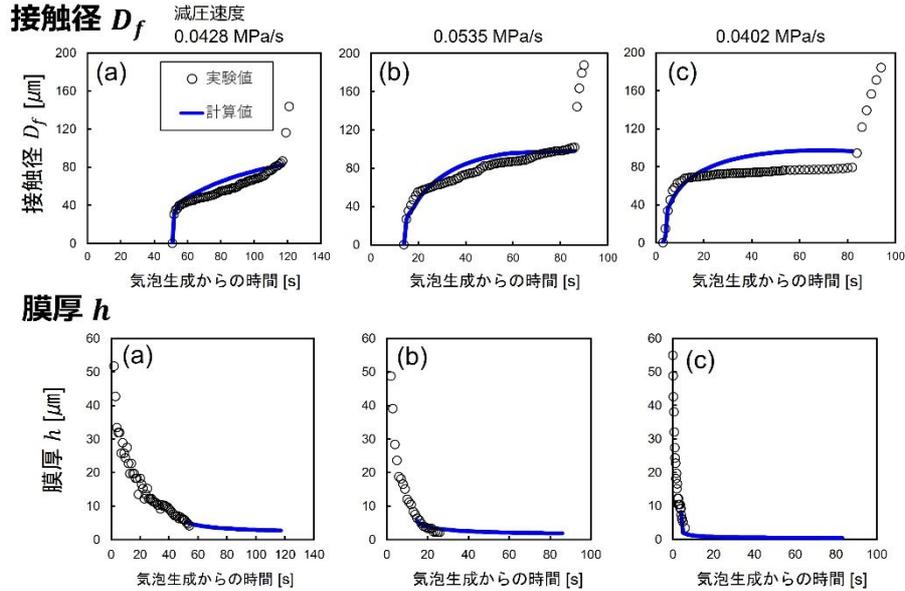


図1 接触径と膜厚のモデル計算結果と実験結果の比較

膜厚の小さい部分では実験値がないので比較が困難であるが、接触径に対しては本モデルによって実験値を平均誤差15.7%で表現することができた。

さらに、接触開始から合一(接触面の破裂)までの時間について検討した。実験結果より合一時の接触径と気泡径の比 D_f/d ($d = 2R'$) はどの実験においても 0.418 ± 0.015 (0.395 ~ 0.431) の範囲であり、この程度に接触面が伸長された場合に合一が生じることが分かった。このため、上記の(1), (2)式の計算結果において $D_f/d = 0.418$ となる時間を求め、実験結果と比較した。この結果、計算値と実験値の平均誤差23.0%であり、合一までの時間を予測することができた。

以上により、これまでほとんど未解明であった気泡合一現象に対して、比較的発泡倍率が低い時点では上述の方法により気泡の接触から合一までの過程を定量的に表現することが可能となった。しかしながら、残された課題として、合一後の気泡形状の変化速度や、発泡倍率が高い(一つの気泡が2個以上の隣接気泡と接触面を形成する)場合のモデルの開発、発泡シミュレーションへの合一現象の組み込みが挙げられ、これらについて研究を継続している。

(3) 樹脂 + 発泡剤系の発泡シミュレーションモデルの確立

樹脂 + 発泡剤系の物性値の蓄積と、発泡実験および発泡シミュレーションを並行して行った。物性値の蓄積においては、 $\text{CO}_2/\text{N}_2 + \text{poly}(\text{ethylene-co-vinyl acetate})$ (EVAc) 系(コモノマー組成が異なる4種)の溶解度および拡散係数を磁気浮遊天秤によって75~200、5~20 MPaの範囲で測定し、溶解度がコモノマー組成に対して極大値を有すること、拡散係数はethylene組成と共に上昇することを明らかにすると共に、Sanchez-Lacombe状態方程式および自由体積論による相関・推算法を確立した。また $\text{CO}_2 + \text{polycaprolactone}$ 系においても同様に測定値の蓄積および相関法の検討を行った。さらに、ペンダントドロップ法に基づく界面張力測定装置を作成し、 $\text{CO}_2 + \text{EVAc}$ 系(コモノマー組成が異なる2種)の界面張力を測定した。この結果、界面張力の値はコモノマー組成にほとんど依存しないこと、および Sanchez-Lacombe 状態方程式と Goel の式を組み合わせて良好に推算できることを明らかにした。

発泡実験は $\text{CO}_2 + \text{EVAc}$ 系(コモノマー組成が異なる5種)において温度138~178、圧力10~20 MPa、減圧速度0.75 MPa/sの条件で行い、気泡数密度と平均気泡径の経時変化を測定した。その結果、気泡数密度は低温・高圧ほど大きい、コモノマー組成の影響は圧力によって異なることが分かった。また、Blander-Katsの気泡核生成速度式を用いて気泡数密度の経時変化を精度よく表現できる推算式を開発した。さらに、この系の気泡核生成・成長連立シミュレーションを実施したところ、図2に示すように気泡数・気泡径共にシミュレーション結果は実験結果よりも大きくなり、シミュレーションモデル(特に気泡周囲の濃度分布)をさらに詳細に表現すべきであることが示唆された。

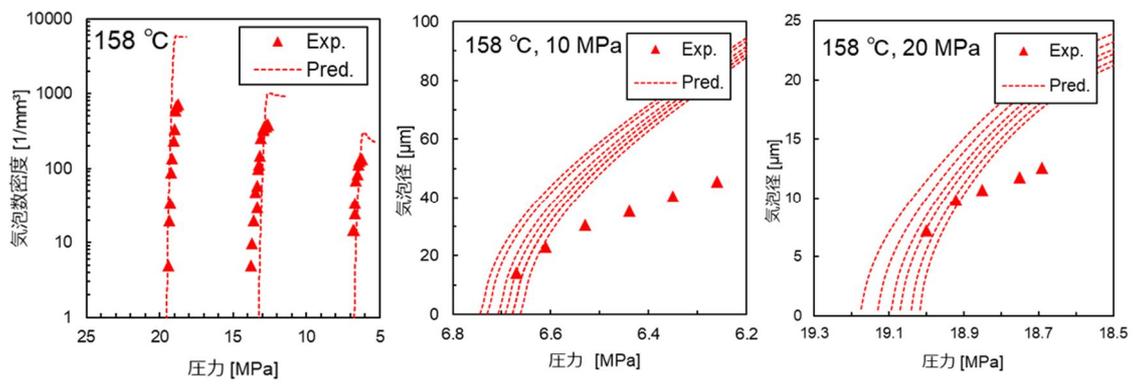


図2 CO₂+EVAc (VAc19wt%)系の気泡数密度と気泡径の実験結果とシミュレーション結果

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Ushiki, Ikuo; Kawashima, Hiroataka; Kihara, Shin-ichi; Takishima, Shigeki	4. 巻 181
2. 論文標題 Solubility and diffusivity of supercritical CO2 for polycaprolactone in its molten state: Measurement and modeling using PC-SAFT and free volume theory	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 JOURNAL OF SUPERCRITICAL FLUIDS	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.supflu.2021.105499	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Ushiki, Ikuo; Ota, Saki; Kihara, Shin-ichi; Takishima, Shigeki	4. 巻 194
2. 論文標題 CO2 solubility and diffusivity in poly(vinyl acetate) studied using the PC-SAFT and free volume	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 JOURNAL OF SUPERCRITICAL FLUIDS	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.supflu.2022.105836	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計5件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 業天裕未、滝島繁樹、木原伸一、宇敷育男
2. 発表標題 高压ガスを用いた Poly(ethylene-co-vinyl acetate)の微細発泡
3. 学会等名 プラスチック成形加工学会第32回年次大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 大坪華奈子、滝島繁樹、木原伸一、宇敷育男
2. 発表標題 LDPEへの二酸化炭素と窒素の溶解度と拡散係数
3. 学会等名 化学工学会第14回中四国若手CE合宿
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 太田 早姫, 宇敷 育男, 木原 伸一, 滝島 繁樹
2. 発表標題 Poly(vinyl acetate)への二酸化炭素と窒素の溶解度と拡散係数
3. 学会等名 化学工学会第51回秋季大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 大坪 華奈子, 太田 早姫, 吉野 祐樹, 宇敷 育男, 木原 伸一, 滝島 繁樹
2. 発表標題 Poly(ethylene co vinyl acetate)(EVAc)への超臨界流体の溶解度・拡散係数のVAc組成依存性
3. 学会等名 プラスチック成形加工学会第33回年次大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 宇敷 育男, 川島 弘亮, 木原 伸一, 滝島 繁樹
2. 発表標題 Polycaprolactoneに対するCO2溶解度・拡散係数の測定及びPC-SAFT・自由体積理論に基づくモデリング
3. 学会等名 化学工学会第87年会
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分担者	木原 伸一 (Kihara Shin-ichi) (30284524)	広島大学・先進理工系科学研究科(工)・准教授 (15401)	

6. 研究組織（つづき）

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	宇敷 育男 (Ushiki Ikuo) (30734850)	広島大学・先進理工系科学研究科(工)・助教 (15401)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関