

# 高圧ガスを用いたポリマーの物理発泡過程の 実験的検討とシミュレーション

(Experimental and simulation study of the physical  
foaming process of polymers using high-pressure gases)

孫 穎

Ying Sun

指導教員：滝島 繁樹 教授

広島大学大学院 工学研究科 化学工学専攻

2015年9月

## 論文要旨

環境に優しい CO<sub>2</sub> や N<sub>2</sub> を発泡剤として用いた発泡では、従来困難であったマイクロセルラー発泡体の製造が可能となり、幅広い分野での応用が期待されている。発泡構造には、発泡過程における操作条件とポリマー/高压ガス混合系の物性が大きく影響する。しかしながら、これに関する系統的な実験は十分になされておらず、また現在のシミュレーションモデルにはファッティングパラメータが含まれているため、発泡過程を推算するに至っていない。そこで本研究では複数のポリマー及び発泡ガスを用いたバッチ発泡実験とシミュレーションを行うことにより、操作条件及びポリマー+溶解ガス混合系の物性が発泡過程・構造に及ぼす影響について詳細に検討し、それら関係を明らかにすることを研究目的とする。

第1章では本研究の研究背景、既往の研究及び本研究の目的について述べた。

第2章では可視化実験により発泡構造に対する操作条件の影響を検討した。実験したどの系においても、飽和圧力が高くなると気泡数密度は増加し、飽和圧力と発泡開始圧力との差が小さくなった。また、飽和温度が高くなると発泡開始圧力が若干高くなった。さらに、減圧速度が増加すると、発泡開始圧力は不変であったが気泡数密度は若干増加し、気泡径は小さくなった。気泡数密度及び気泡径に対するポリマーとガス種の影響を検討したところ、low-density polyethylene (LDPE) と polypropylene (PP) の気泡数密度及び気泡径はほぼ同程度であったが、polystyrene (PS) はそれらより気泡数密度が大きく、気泡径が小さかった。

第3章では気泡核生成速度及び発泡開始圧力に対するポリマー物性および操作条件の影響を検討した。飽和圧力と発泡開始圧力の差  $\Delta P_{\text{threshold}}$  はガスの種類によらず、ポリマー種ごとに界面張力の線形関数として相関された。また、臨界気泡内圧力  $P_{G,cr}$  を調整パラメータとすることにより、Blander-Katz 式によって気泡数密度の各実験結果を良好に表現できた。臨界気泡内圧力  $P_{G,cr}$  と発泡開始圧力  $P_L^*$  の差はポリマー/ガス系の種類によらず界面張力と温度の関数として統一的に表現できることが分った。さらに、Blander-Katz 式及び  $P_{G,cr}$  と  $P_L^*$  の相関式によって雰囲気圧力の低下に伴う気泡核生成速度の変化を定量的に推算することが可能となった。

第4章では新たな核生成・成長の連立シミュレーションモデルを提案した。このモデルは Blander-Katz の均質気泡核生成速度式及び Barlow-Lenglois の気泡成長基本方程式から構成される。また、発泡プロセス後半の気泡核生成速度の低下を表現するために、Shafi らが提案した Influence volume の概念を導入し、加えて、濃度境界層の重なる概念を新たに追加した。発泡ガスに CO<sub>2</sub> を用いた LDPE、PP および PS の気泡生成・成長連立シミュレーションを行い、可視化実験結果と比較すると共に、溶解度、拡散係数、界面張力および粘度の各物性及び減圧速度の影響を検討した。シミュレーション結果は、気泡核生成速度の温度及び圧力依存性を良好に予測した。特に、濃度境界層の重なる概念により、発泡プロセス後半の気泡核生成速度の低下をより厳密に表現できた。

第5章では本研究で得られた結果をまとめ、今後の課題について述べた。

# 目次

第1章 緒言.....	3
1-1 本研究の背景.....	3
1-2 既往の研究.....	6
1-2-1 発泡成形技術.....	6
1-2-2 マイクロセルラープラスチック（MCP）成形技術に関する既往の研究.....	11
1-2-3 気泡核生成及び成長理論に関する既往の研究.....	18
1-3 本研究の目的.....	24
1-4 本論文の概要.....	24
第2章 可視化実験による発泡構造に対するポリマー/ガス系の種類および操作条件の影響の検討.....	29
2-1 緒言.....	29
2-2 実験装置及び方法.....	29
2-2-1 試料.....	29
2-2-2 発泡可視化実験装置.....	29
2-2-3 実験方法.....	30
2-3 発泡体構造の評価方法.....	31
2-4 操作条件と気泡生成・成長挙動の関係.....	34
2-4-1 飽和圧力の影響.....	34
2-4-2 飽和温度の影響.....	35
2-4-3 減圧速度の影響.....	36
2-5 ポリマー/ガス系の種類と気泡生成・成長挙動の関係.....	37
2-6 結論.....	38
第3章 発泡開始圧力に対する操作条件および物性の影響及び気泡核生成速度の推算法.....	39
3-1 緒言.....	39
3-2 気泡核生成速度式.....	39
3-3 発泡開始圧力の実験結果.....	43
3-4 発泡開始圧力の推算・相関法の検討.....	45
3-5 気泡生成速度の推算.....	47
3-6 臨界気泡径.....	50
3-7 結論.....	50
第4章 気泡核生成・成長の連立シミュレーション.....	53
4-1 緒言.....	53
4-2 気泡核生成・成長連立モデル.....	53

4-2-1 本モデルの概要.....	53
4-2-2 気泡核生成速度式.....	55
4-2-3 気泡成長速度式.....	56
4-2-4 Influence volume モデル.....	58
4-2-5 濃度境界層の重なりモデル.....	59
4-3 諸物性値の計算.....	60
4-3-1 ガス溶解度.....	60
4-3-2 拡散係数.....	61
4-3-3 界面張力.....	61
4-3-4 粘度.....	62
4-4 シミュレーションフロー.....	63
4-5 各モデルのシミュレーション結果の比較.....	66
4-6 シミュレーション結果と実験結果の比較.....	68
4-6-1 気泡径が 10 $\mu\text{m}$ に達成する時間の検討.....	68
4-6-2 圧力及び温度依存性に関する検討.....	69
4-6-3 気泡径分布に関する検討.....	71
4-7 減圧速度の影響.....	72
4-8 物性値の影響.....	74
4-9 結論.....	76
第5章 総括.....	78
5-1 本研究で得られた結果のまとめ.....	78
5-2 今後の課題.....	79
APPENDIX-A 積分法による気泡成長方程式の導出.....	81
謝辞	

## 第1章 緒言

### 1-1 本研究の背景

プラスチックに大量の気泡を発生させて製造される発泡プラスチックは断熱性、緩衝性、軽量性、吸音性、保湿性などの機能を付加できるため、建材、断熱材としての用途はもちろん、自動車や航空機等の構造材料等の幅広い分野で応用されている。また、Table 1-1-1 に示すようにプラスチック発泡品はプラスチック製品全体の 7.7%を占めるが、様々な機能を有するため、Table 1-1-2 に示すように市場規模が拡大している。

Table 1-1-1 1993 Foamed resin consumption ratio in Japan [1].

Polymer	Unformed [t]	Formed [t]	Formed/Total
PE	954,780	50,006	5.0%
PS	600,245	270,037	31.0%
PP	866,782	14,429	1.6%
PVC	1,313,514	8,713	0.7%
PF	28,302	0,064	0.2%
Others	843,636	41,782	4.7%
Total	4,607,259	385,031	7.7%

Table 1-1-2 Market share of foam plastic in Japan [2].

製品(素材)タイプ	数量(t)			金額(億円)		
	2010年	2011年 (見込み)	2015年 予測	2010年	2011年 (見込み)	2015年 予測
PE	51,100	50,870	51,570	412	412	413
PP	94,800	98,200	111,710	1,005	1,058	1,226
PVC	103,160	103,620	102,470	1,769	1,753	1,716
PS	317,540	311,250	318,950	1,456	1,440	1,502
その他熱可塑性樹脂	21,115	22,420	29,240	190	200	253
熱硬化性樹脂	201,208	192,809	213,013	1,389	1,326	1,504
エンプラ	1,150	1,140	1,080	14	14	13
ゴム・エラストマー	31,025	30,030	32,834	324	322	366
その他注目フォーム	4,160	5,400	9,300	53	89	196

これまで発泡体を製造するにあたって、CFC（クロロフルオロカーボン）やHCFC（ハイドロクロロフルオロカーボン）が発泡剤として使われてきた。しかしながら、1985年にウィーン条約の採択、1987年にモントリオール議定書の採択と、国際的にオゾン層保護のため

フロンを規制する動きが活発化するに伴い、日本でも 1989 年に「オゾン層保護法」の公布によりフロンの使用規制が実際に開始され、CFC の市場での利用は既に全廃された。そのような背景により、代替発泡剤の開発が急がれた。発泡剤について Ashford と Guzman [3] はオゾン層破壊係数(ODP)、地球温暖化係数(GWP)および可燃性を基準として、発泡ガス进行分类した。その結果を Table 1-1-3 に示す。ここで、ODP は CFC-11 を 1 として計算されており、この数字がおおきいほどオゾン層を破壊する能力は高い。GWP は CO<sub>2</sub> を 1 として計算されており、この数字が大きいほど地球温暖化への影響は大きい。現状では代替発泡剤としてブタン等の炭化水素や HFC (ハイドロフルオロカーボン) , HCFC 等の代替フロンが利用されているが、Table 1-1-3 示すように HCFC はオゾン層破壊能力があるため、先進国では 2020 年までに段階的に使用が削減され、以降は全廃が予定されている。HFC も CO<sub>2</sub> に比べて 140 倍から 1300 倍の温暖化係数を持つため温室効果ガスとして地球温暖化防止京都会議で削減の対象になっている。そこで、オゾン層破壊係数と地球温暖化係数が低い、CO<sub>2</sub> や N<sub>2</sub> といった不活性ガスを代替発泡剤として利用した発泡ポリマー製造が検討され始めている。

Table 1-1-3 Environmental properties of physical foaming agents [3]

	Chemical	ODP	GWP (100Yr.)	Flammable
CFC-11	CFCl <sub>3</sub>	1	400	
CFC-12	CCl <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	1	8500	
HCFC-22	CHClF <sub>2</sub>	0.055	1700	No
HCFC-142b	CH <sub>3</sub> CClF <sub>2</sub>	0.065	2000	Yes
HCFC-141b	CCl <sub>2</sub> FCH <sub>3</sub>	0.11	630	Yes
HFC-134a	CH <sub>2</sub> FCF <sub>3</sub>	0	1300	No
HFC-152a	CHF <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	0	140	Yes
HFC-245fa	CF <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CHF <sub>2</sub>	0	820	No
HFC-365mfc	CF <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	0	840	Yes
isopentane	CH <sub>3</sub> CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	0	11	Yes
cyclopentane	(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub>	0	11	Yes
pentane	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>	0	11	Yes
isobutane	CH <sub>3</sub> CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0	3	Yes
butane	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0	3	Yes
carbon dioxide	CO <sub>2</sub>	0	1	No
nitrogen	N <sub>2</sub>	0	0	No

1980 年代初め MIT の N. P. Suh のグループ [4-6] によって、CO<sub>2</sub> を発泡剤として、気泡径が 10 μm 以下、気泡数密度が 10<sup>9</sup>~10<sup>15</sup> 個/cm<sup>3</sup> の極めて微細かつ多数の独立気泡を有する発泡体が製造された。このような発泡品はマイクロセルラープラスチック (Microcellular

Plastic : MCP) と呼ばれ、微細構造を形成させることにより従来の発泡ポリマーには見られない特性を発現できる可能性があり、また、機械的強度の低下を最低限に抑えながら材料の節約ができるため、自動車や航空機等の構造材料や人工血管の医療用材料等、従来の発泡材料では見られない分野での応用も期待されている [7, 8]。

特に CO<sub>2</sub> は比較的環境に優しい上、無毒、安価であり、多くのポリマーへ溶け込みやすいの特徴を有している。それ以外にも発泡成形のみならず、他の新しい成形加工技術を生む可能性も持っている。例えば、二酸化炭素がポリマーに溶解すると粘度やガラス転移温度などポリマー物性が大きく変化することから、この特徴を生かして射出成形の転写性を上げる、また易成形を実現する技術が提案されている。今後、ポリマーと添加剤あるいはポリマーブレンドの分散性を向上させる技術等、様々なポリマー成形加工技術への CO<sub>2</sub> の利用が進むと期待される [9]。

最終的な発泡構造には発泡過程の操作条件とポリマー/ガス混合系の物性が大きく影響する。各ポリマー/ガス系の気泡数密度及び気泡径を制御するために、多くの研究者が理論および実験から操作条件の影響を検討してきた [10-12]。しかしながら、広範な操作条件の中から、実験のみで最適操作条件を決定するにはコストと時間がかかる。従って、発泡構造を予測するためのシミュレーションが必要となり、これまでいくつかの気泡核生成及び成長モデルが提案された。

気泡核生成モデルのほとんどのモデルは Blander-Katz [13,14]の古典的核生成速度式に基づいて提案された。この式は単位ポリマー体積、単位時間内当たり出現するクラスターの数とそのクラスターが安定に成長に向かう確率の積で表わされている。但し、このモデルでは、実験で得られた気泡核生成速度に合わせるために 1 つあるいは複数の調整パラメータを必要とし、推算が可能な式となっていない。気泡核生成速度の一つの尺度として考えられるのが減圧による発泡の際の発泡開始圧力である。これについては Leung ら [15]が polystyrene/CO<sub>2</sub>系を対象として、温度、飽和圧力及び減圧速度の影響を実験的に検討した。しかしながら、他の系について発泡開始圧力に関する系統的な検討はなされておらず、また、Leung ら [15]も Blander-Katz 式を使用する際に調整パラメータを使用している。従って、様々な系において発泡開始圧力を系統的に検討すること、及びその結果を基に気泡核生成速度の推算を可能にすることが重要な課題である。

気泡成長の研究では、Barlow と Lenglois [16]は 3 つの基本方程式（気泡界面の運動方程式、気泡内ガスの物質収支式、及び気泡界面近傍でのガスの拡散方程式）で構成された気泡成長モデルを提案した。Payvar [17]は積分法を用いることによって気泡成長モデルの拡散方程式を簡略化し、ethyl alcohol/CO<sub>2</sub>系の発泡実験結果と比較した。これらのモデルではポリマー/ガス系の物性値（溶解度、拡散係数、粘度、界面張力）が入手できれば気泡成長速度を推算することができる。

実際の発泡現象は時間の経過と共に複数の気泡が順次発生し、それらが成長していく。気泡の生成及び成長に従ってポリマー中のガスの濃度は減少するため、気泡核生成速度は極

大値を経てやがてゼロに向かい、また気泡中へのガスの拡散流束も低下する。従って、実際の発泡現象をシミュレーションするためには、気泡核生成と成長を連立させ、連続的な気泡核生成と溶解ガスの有限性を考慮した計算（連立シミュレーション）を行う必要がある。Shafi ら [18-20] は Blander-Katz 式及び Barlow-Lenglois モデルに基づいて複数気泡の核生成・成長モデルを開発し、溶解ガス濃度の低下を考慮して「influence volume」という概念を提案した。influence volume とはガス濃度が低く、実質的に気泡核生成が起こらないと考えてよいポリマー領域である。この概念の導入によって、発泡過程の中、後期における気泡核生成速度の低下と核生成の停止を表現することが可能となった。また、Taki [21]は、influence volume を導入する代わりに、ポリマー中の平均ガス濃度の低下を考慮し、同様の効果を表現した。これらの研究では、気泡核生成速度の低下を効果的に表現することができるが、溶解ガス及びポリマー体積の有限性は厳密には考慮されておらず、また隣接する気泡の濃度境界層が重なることも考慮されていない。

## 1-2 既往の研究

### 1-2-1 発泡成形技術

JIS K6900 ではプラスチック発泡体を「連続または不連続（独立）の多数の小さな空（気泡）が全体に分散することにより密度が減少しているプラスチック」と規定している [22,23]。現在、ポリスチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリウレタン、ポリ塩化ビニル、エポキシポリマー等を素材とする様々な発泡製品が工業的に製造されている。中でもポリウレタン、ポリスチレン、ポリオレフィン（主としてポリエチレン及びポリプロピレン）の発泡体は生産量が多いため三大発泡体と呼ばれている。また、これらの基材ポリマー種とともに製造方法及び性質・用途も様々であり、これらについて以下に説明していく。

#### (1) 発泡法及び発泡剤

ポリマー中に気泡を生成させポリマー発泡体を製造する方法は、化学発泡と物理発泡に大別される。さらに細かく分けると以下の5つに分類することができるが、実際にはこれらを適宜組み合わせて用いている [23]。

##### (a) 機械的な攪拌により発泡させる方法

フェノール樹脂、ユリア樹脂、ポリビニルアルコール、ポリウレタン、エポキシ樹脂等に適用する。機械的な攪拌によって発泡させた泡の隔壁を硬化剤で硬化させる方法で、ゴムラテックスからフォームラバーを作る場合に広く用いられてきた。例えば原料樹脂を水に溶かし込み、これに界面活性剤（起泡剤）を加えて空気を吹き込みながら攪拌、起泡した後注型、硬化させる。この際、重炭酸ソーダを適量に加えてCO<sub>2</sub>ガスを発生させ、起泡を補うことが多い。硬化剤を加える時期はその作用の強さによって異なるが、初めに加える場合は硬化反応が起こらないように温度を低くし、充分起泡してから温度を徐々に上げる。起泡してから硬化剤を加える場合はポットライフ（初期粘度の2倍に達するまでの期間の目安）に注意して速やかに型に移さなければならない。

この方法を連続化した発泡機があり、攪拌機を内蔵したガンから噴出する直前に発泡し硬化剤を混ぜるようになっている。現場発泡はこの機械を使って行われている。

(b) 反応生成ガスを利用する方法

ポリウレタン、フェノール樹脂、ユリア樹脂などに適用する。液状の原料が樹脂化する際に放出する生成物、例えば炭酸ガス、ホルムアルデヒド、水蒸気等を発泡剤とする方法であり、反応熱や加熱によって気化し発泡体となる。この発泡法では機械的攪拌による起泡や次に述べる揮発性発泡剤を併用する場合が多い。

Table 1-2-1 Examples of volatile blowing agents. [23]

発泡剤		沸点 [°C]	発泡剤		沸点 [°C]
気体	炭酸ガス	-79	揮発性液体	エチルエーテル	35
	プロパン	-45		石油エーテル	40~70
	メチルエーテル	-24		アセトン	55
	三塩化フッ化メタン	24		ヘキサン	69
	ブタン	1		ベンゼン	81

Table 1-2-2 Examples of degradable blowing agents. [23]

化学名		分解温度 [°C]	ガス発生量 <sup>a)</sup> [cm <sup>3</sup> /g]
無機	炭酸アンモニウム	58	933 <sup>b)</sup>
化合物	重炭酸ナトリウム	500	266 <sup>c)</sup>
アゾ化合物	2,2'-アゾビスイソブチロニトリル	85-90	136
	アゾヘキサヒドロベンゾニトリル	103-104	90
	アゾジカルボンアミド*	190-230	190
スルホニルヒドラジド化合物	ジアゾアミノベンゼン	90-96	110
	ベンゼンスルホニルヒドラジド	90-100	130
	p-トルエンスルホニルヒドラジド	110	120
	ジフェニルスルホン-3,3'-ジスルホニルヒドラジド	148	110
ニトロソ化合物	ジフェニルオキシド-4,4'-ジスルホニルヒドラジド	150	120
	N,N'-ジニトロソペンタメチレンテトラミン*	160-200	240
アジド化合物	N,N'-ジニトロソ-N,N'-ジメチルテレフタルアミド	105	180
アジド化合物	テレフタルアジド	90-110	205
	p-tert ブチルベンズアジド	-	110

注： a) 標準状態における体積      b) 炭酸アンモニウムから 4 mol のガスが発生するとして算出  
c) 2 mol の重炭酸ナトリウムから 2 mol のガスが発生するとして算出

(c) 発泡剤を使用する方法

ほとんどすべてのプラスチックに適用できる。最も多く用いられている方法であり、すでに述べた方法にも発泡剤を併用するが多い。発泡剤は揮発性発泡剤と分解性発泡剤に分けられる。その例をそれぞれ Tables 1-2-1, 1-2-2 に示す。

#### (c1) 揮発性発泡剤

Table 1-2-1 に示すような気体や揮発性の液体をプラスチック自体あるいはその原料や副資材に吸収させておいて、加熱によって気化させ発泡体を作る方法である。気体、液体をそのまま発泡剤に用いることは発泡剤が安価であり、作業の制御がしやすく、効率も分解型発泡剤より優れている。なお、Table 1-2-1 に代表的な揮発性発泡剤の沸点を示したが、実際には使用の場合は気化温度はこれより高くしておく必要がある。

#### (c2) 分解性発泡剤

Table 1-2-2 に代表的な分解性発泡剤とその分解温度を示したが、\*印は中でもよく使用されるものである。分解温度は、樹脂あるいはその原料、可塑剤、溶剤、安定剤、酸、塩基等と混合した場合、特に発泡剤が配合剤に溶解した場合は大きく変わるため使用温度に留意する必要がある。Table 1-2-2 のガス発生量は発泡剤 1 g が完全に分解した時に発生するガスの標準状態における体積を示している。しかし、実際には分解性発泡剤はかなりの量、多い時には半分くらいが分解しないで残るので、ガス発生量もそれを基準にして見積もる必要がある。

分解性発泡剤を選択する場合、次の事項を参考にする。i) 発泡剤は混合原料に容易に分散するか溶解するものが良い。溶解すると気泡は微細になる。ii) 狭い範囲の温度で速やかに分散することが望ましい。iii) 密閉容器で加圧でもよく分解すること。iv) 分解熱が小さいこと。特に厚みの大きい成形品では内部が焦げることがある。v) 腐食性のガス、人体に有害なガス及びそれらの残渣を生じないこと。vi) 製品に不快臭、着色を与えないこと。

#### (d) 可溶性物質を除去する方法

ポリビニルアルコール、ビスコース、塩化ビニル樹脂、ポリスチレン、ポリエチレン等に適用する。澱粉、デキストリン、水によく溶ける無機塩などを配合して賦形した後それらを水で抽出すると、連続気泡の発泡体になる。この方法を使えば、一応すべてのプラスチックを発泡体にすることができる。ポリビニルアルコールには、濃厚水溶液に可溶性澱粉を加えてホルマル化した後、水で未反応ポリビニルアルコールを抽出して作る。澱粉を用いた場合は澱粉分解酵素でブドウ糖に変え、水溶性にして、抽出する。塩化ビニル樹脂やポリスチレンは澱粉を混合する際用いた溶剤を加熱除去した後、添加物を水で抽出する。

#### (e) スプレーによる発泡方法

フェノール樹脂、ユリア樹脂に適用する。シタクチック発泡体あるいはマイクロバルーンといわれるものは、フェノール樹脂の水溶液に炭酸アンモニウムを 1% 加えてスプレーし熱風乾燥すると、平均の粒子径が 0.03 mm、見かけ比重が 0.139 という極めて小さな球状体を製造することができる。ユリア樹脂では、平均粒子径 0.016 mm、見かけ比重 0.059 とさらに小さい。これは最初石油などの表面に浮かばせておいて蒸発を防ぐ目的で作られたが、セ

メント、エポキシ、フェノール樹脂等に加えて低密度材料を作ることができる。

## (2)発泡体の性質・用途

プラスチック発泡体は、基材樹脂の基本特性を受け継ぎ、機械的特性などは発泡体の見かけ密度におおむね比例する。そしてその基材樹脂の性質と発泡によって発現した特有の性質とを加味して、幅広い物性を持っている。以下に代表的な機能と用途を示す。またその用途例を Table 1-2-3 に示す。

Table 1-2-3 Foamed polymer's characteristics and examples of application.

特性・機能	気泡形態	具体用途例
軽量・剛性	独立	発泡ポリスチレンシートトレイ，自動車ヘッドライナー等の構造材
軽量・浮揚	独立	ブイ，ライフジャケット，軟弱地盤強化材
低熱伝導性	独立，連続	建築断熱材，保冷箱等の断熱材
機械的エネルギー吸収/緩衝	独立，連続	ビーズ法発泡スチロール緩衝包装
機械的エネルギー吸収/吸音・防振	独立，連続	軟質ウレタン吸音材
吸着・吸収	連続	パフ
濾過・選別	連続	フィルター

### (a) 断熱機能

熱の移動には熱伝導，対流，輻射の三要素がある。その中で熱伝導度は物質により大きく異なり、固体>液体>気体の順になっている。発泡体は構造的に多量の気体を微細なセル状で内包していることから、熱伝導度が非常に小さく、優れた断熱機能を有している。この断熱機能を活用してウレタンフォームや気泡含有コンクリート等が土木・建築分野，工業分野，輸送機器分野等で保温材，保冷材として多量に使用されている。

### (b) 緩衝，クッション機能

発泡体は薄膜状の気泡を含んでいるために、本来硬い母材も柔軟になり、さらに個々のセルがバルーン状となって緩衝性，クッション性を増大させている。プラスチックフォームは引っ張った場合には荷重と歪み量が比例するが、圧縮した場合には初期の比例部分を過ぎると圧縮率を増大させても応力はそれほど増大せず、気泡を構成する膜や骨格が座屈変形した特有の挙動を示し、緩衝機能が発現する。

### (c) 軽量，浮揚機能

発泡体はその構造から母材に比べ非常に密度が小さく、特に本来軽いプラスチックをベースとした独立気泡のものは水に浮きやすく、救命胴衣やブイ等の浮揚体として使用されている。また、最近では地盤の弱い場所で発泡スチロールを盛り土の変わりに使用する発泡スチロール土工法(EPS)も開発されている。

(d) 吸収, 吸着, 貯蔵機能

発泡体は単位体積あたりの表面積が非常に大きく、毛細管作用もあり、液体を吸収, 吸着, 貯蔵する機能を有する。身近な例としては台所の洗浄用スポンジ, 切り花の給水スポンジ等があり、工業的には給水ローラー等として利用されている。

(e) 吸音, 消音機能

音は空気の振動であり、入射した音の振動エネルギーを材料内の粘性や材料の振動によって熱エネルギーに変化させることで減衰、すなわち吸音, 消音することができる。

(f) 膜分離機能

オングストロームオーダーの微細孔を有する多孔質体、特にその薄膜には膜分離機能を発現するものがあり、分離膜として利用されている。分離膜の例としては、高分子材料をベースとした海水淡水化用の逆浸透膜、腎不全患者の血液透析膜等が実用化されている。また、空気から酸素や窒素を濃縮する酸素富化膜、炭酸ガス分離等の気体分離膜が開発され、一部実用化されている。

(g) その他

表面積が非常に大きいことを利用し、微生物や触媒の担体として利用される。また、貫通孔（連続孔）を有するものは透過, 濾過機能があり、家庭用浄水器の中空糸フィルターとして利用されている。

発泡体の物性は母材の性質や発泡体構造（気泡径, 独立気泡 or 連続気泡）により幅広い物性を有している。従っておおまかな数値を取らざるを得ないが、物性の一例を Table 1-2-4 に示す。

Table 1-2-4 Physical properties of foamed polymer. (example) [24]

材質	密度 [g/cm <sup>3</sup> ]	引張強度 [kg/cm <sup>2</sup> ]	熱伝導率 [kcal/(m·h·°C)]
ポリエチレン	0.04	4-7	0.030-0.035
ポリプロピレン	0.08	11	-
ポリ塩化ビニル	0.03~0.1	3-30	0.02-0.03
ポリスチレン	0.015~0.02	3-5	0.03-0.04
フェノール樹脂	0.03	2.1	0.087
尿素樹脂	0.01	1.75	0.028

最近の傾向としては、需要の拡大に伴い発泡体の高級化を目指して、エンジニアリングプラスチックやスーパーエンブラを母材とした高性能の発泡体が求められるようになってきている。

プラスチック発泡体は発泡による性状変化によって元のプラスチック原料の用途を拡大し、さらにそれとは異なった用途にも使用される。三大用途は断熱材, 緩衝材, 吸音材である。独立気泡を有するものも連続気泡を有するものも共通の用途に使用されることが

多いが、前者は特に断熱材、浮力材、電気絶縁材、後者は特に吸音材、保水材、濾過材に適する。また、発泡製品は従来の補助的な役割から、精密な機能が要求される分野に用途が拡大されつつある。

## 1-2-2 マイクロセルラープラスチック (MCP) 成形技術に関する既往の研究

### (1) MCP 製造プロセス

MCP (microcellular plastic) マとは、一般的に気泡径が  $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$ 、気泡密度  $10^9 \sim 10^{15}$  個/cm<sup>3</sup> の独立気泡を有する発泡体である。その製造プロセスは物理発泡法によるものであり、CO<sub>2</sub> や N<sub>2</sub> 等の高圧ガスを発泡剤として用い、これを混合し減圧・加熱することでポリマー中に溶解している発泡剤を過飽和状態にして発泡させる方法である。製造プロセスにはバッチプロセス、連続押出プロセス、射出成形プロセスがある。以下にそれらのプロセスの概要を述べる。

#### (a) バッチプロセス

バッチプロセスによる MCP 製造プロセスは、初めにポリマー中にガスを溶解させる段階、次に気泡の核生成の段階、最後に気泡の成長の3段階から成っている。ただし、気泡の核生成と成長との境界を明確に定義することはできない。

プロセスの概略図を Fig.1-2-1 に示す。まず溶解過程においてガスをポリマーに溶解させる。この過程では溶解圧力、溶解温度、溶解時間といった操作変数があり、それらの変数を

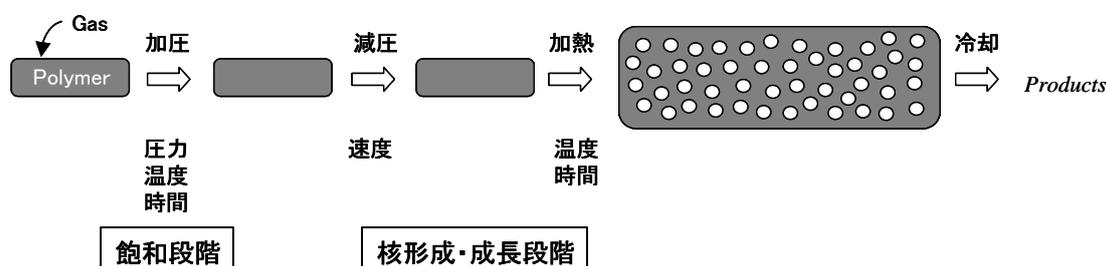


Fig. 1-2-1 Flowchart of batch process.

操作することでポリマー中へのガスの溶解度 (結晶性ポリマーの場合、結晶化度も変化する) を制御する。次は高圧から大気圧まで減圧する減圧過程であり、ここでは減圧速度と温度が操作変数となる。この過程で主に気泡の核生成が行われるが、操作条件によっては気泡成長も進行する。最後にグリセリンバス [25]、シリコンオイルバス、ホットプレス [26]等を用いてサンプルを加熱する。この加熱の際に加熱温度、加熱時間等の操作変数がある。この過程は主に形成した気泡を成長させる段階であるが、核生成も起こり得る。大部分の研究者が上述の操作変数を取り上げ種々の系で実験を行っているが、研究者の中には最後の加熱過程を行わず減圧のみで発泡実験を行っている例もある [27,28]。

#### (b) 連続押出发泡成形プロセス

連続押出成形プロセスで MCP 製造を行う際に用いられている製造装置の概略を Fig. 1-2-

2に示す。連続プロセスによるMCP製造プロセスは、物理発泡剤であるガスを連続供給する工程、熔融ポリマーに混入したガスを均一に溶解させる工程、気泡核を生成させる工程、気泡成長を制御する工程の4工程から構成される。ガス供給工程では二酸化炭素や窒素を超臨界状態で供給できる装置が必要である。Fig. 1-2-3に連続プロセスにおけるポリマー相とガス相の形態変化を示す[30]。まずバレル内にガスを導入する。この段階ではまだポリマーとガスは気液二相状態である。これを押出機内で剪断混合することで気液接触界面を増加させる。さらにポリマー中へガスが拡散することでガス+ポリマーの均一相を形成させる。ガスの溶解量は発泡体構造に大きく影響を及ぼすため、ガスの安定供給並びに十分な均一化が必須の条件である。気泡の核生成には急激な圧力降下が必要である。そこで、核生成工程では連続的に圧力降下が可能なダイ形状等の工夫が必要である。連続プロセスではMCPの成形に際し、ポリマー+ガス熔融状態の均質化並びに安定化技術と核生成を制御するダイス部の設計が最も重要な部分であり、多くの検討がなされている。

(c) 射出発泡成形プロセス

射出成形とは、中空型から同一製品を生産する工程である。射出成形装置は射出部と型締部の2部からなる。射出部ではポリマーを融液にすると共に、物理発泡剤であるガスを熔融ポリマーに均一に溶解させる。その後、樹脂は型締部の金型内に射出され、減圧されていき発泡させる。射出発泡成形によって製造される製品の数は非常に多く、小さなギアから車のバンパー、バスタブのような大きなものまでカバーしている。

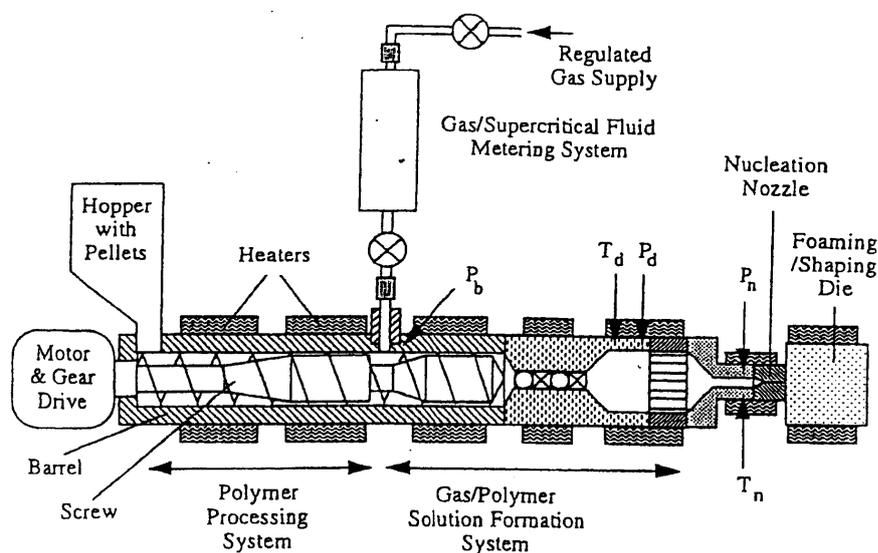


Fig. 1-2-2 Overall microcellular sheet extrusion system. [29]

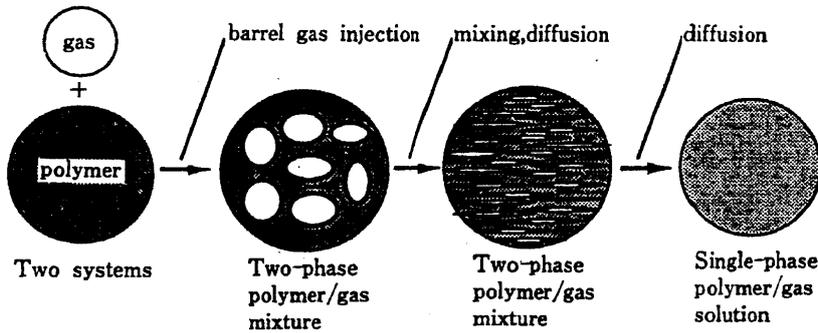


Fig. 1-2-3 Morphology changes of polymer melt and gas system during a homogeneous solution formation process. [30]

(2) 発泡過程の可視化

(a) バッチ発泡における可視化実験

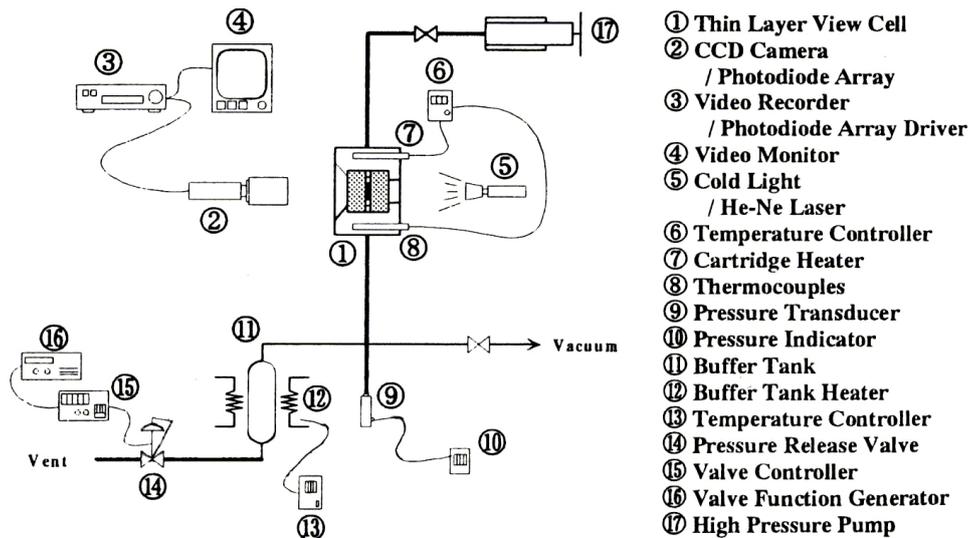


Fig. 1-2-4 Schematic figure of experimental apparatus. [31]

大竹ら [31]はバッチ式発泡可視化実験によりポリマーが発泡する過程を観察している。Fig. 1-2-4 に動的観察のために作成した実験装置の模式図を示す。試料はポリスチレン( $\bar{M}_w = 264000$ ,  $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 3.4$ )を用い、 $80^\circ\text{C}$ で $\text{CO}_2$ を24時間飽和させた後、一定速度(0.32, 0.16, 0.08, 0.016 MPa/s)で減圧したときの体積変化を測定した。

Fig. 1-2-5 に発泡過程を解析した結果を示す。Fig. 1-2-5 (a)は発泡過程における膨張速度を時間の関数として示したものである。減圧速度が遅ければ膨張速度も遅い。しかし、これを(b)のように圧力を横軸にとってプロットすると、膨張速度の最大値が減圧速度によらず 4 MPa 付近にあることがわかる。

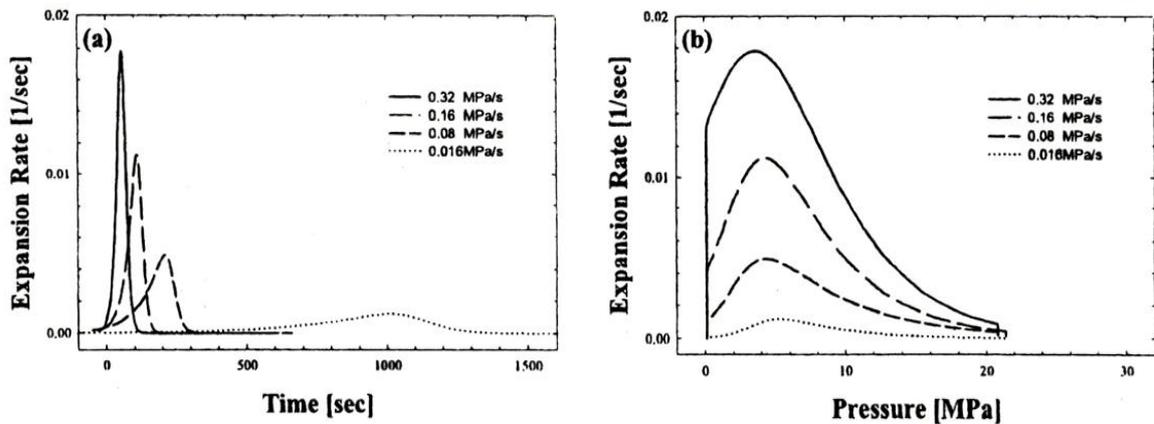


Fig. 1-2-5 Typical result for the volume expansion rate at 80 °C, 25 MPa. [31]

(b) 光散乱法

最近の報告では大嶋ら [32]が光散乱実験を行っている。実験方法は以下の通りである。恒温のオイルバスで温度コントロールされたオートクレーブ内で、厚さ 250  $\mu\text{m}$  のポリスチレンシートに  $\text{CO}_2$  を溶解させた。条件は、 $\text{CO}_2$  ガス圧力 : 45  $\text{kgf/cm}^2$ , 温度 : 100 °C, 加熱加圧時間 : 24 h であり、溶解後 4 時間かけて室温まで冷却した。 $\text{CO}_2$  を溶解させたシートを光散乱測定装置の試料セル中で、40~150 °C に温度を急激に上昇させることで発泡させ、散乱強度の散乱波数依存性を時系列で測定した (散乱波数 :  $3.5 \times 10^{-5} \sim 3.5 \times 10^{-3} \text{ nm}^{-1}$ )。

Fig. 1-2-6 に発泡初期段階における相対強度の散乱波数依存性を示す。温度上昇後 30~40 秒後に散乱光のプロファイルに変化が生じ、ここで気泡が生成したと考えられる。Cahn の線形理論によるとスピノーダル分解が起こった場合、散乱光強度は時間に対し指数的に増加する。

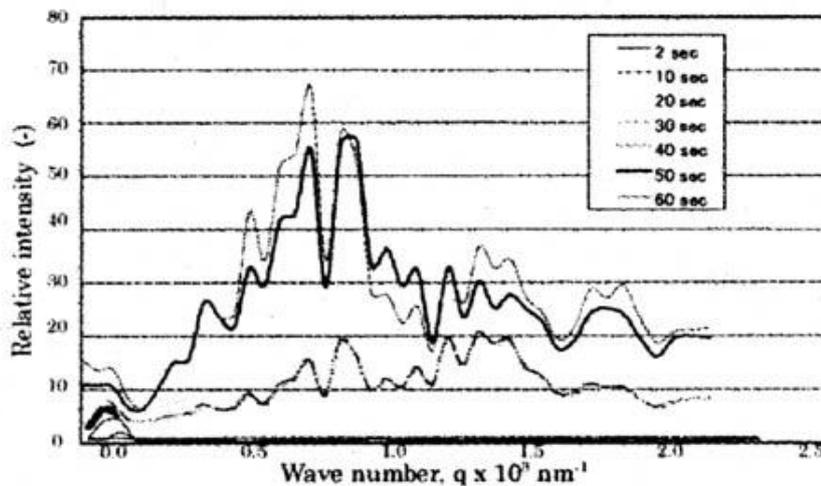


Fig. 1-2-6 Variation of light scattering profiles with time at 150 °C. [32]

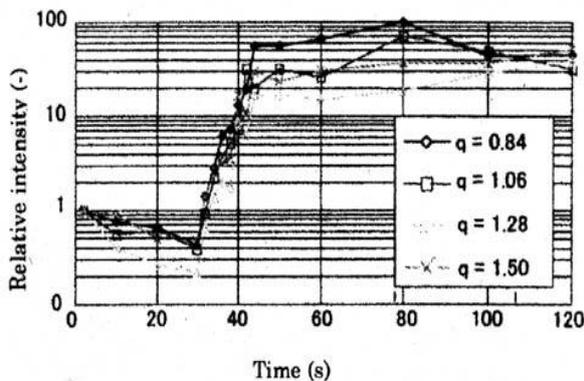


Fig. 1-2-7 Semi-log plot of scattered intensity with time at 150 °C. [32]

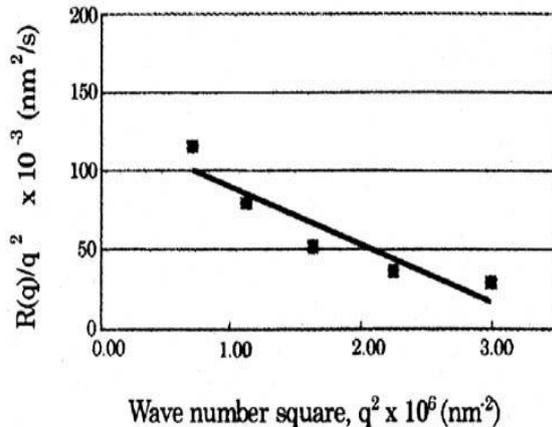


Fig. 1-2-8 Linearity plot of  $R(q)/q^2$  vs.  $q^2$ . [32]

Fig. 1-2-7 に相対強度の時間変化を記す。温度上昇後 30～50 秒の時間領域において散乱強度は Cahn の線形理論に従っており、その傾きから濃度揺らぎの増加速度  $R(q)$  を求める。さらに線形理論では  $R(q)/q^2$  が  $q^2$  に対して直線的に減少するときスピノーダル分解である可能性を示唆するが、Fig. 1-2-8 に示すように、ポリスチレン/ $\text{CO}_2$  系の初期の気泡生成での  $R(q)/q^2$  と  $q^2$  の関係は直線で近似しうるという結果を得た。これらの結果より、ポリスチレン/ $\text{CO}_2$  系における気泡生成過程の初期生成メカニズムはスピノーダル分解である可能性が強いことが明らかになった。

### (3) 操作条件の影響

製造時の操作条件と発泡構造との関係については多くの研究者が検討している。ここでは、その一部を紹介する。

1991 年に Kweeder [33] らはポリマーにポリスチレン (PS) のペレット ( $\phi 1.5 \times 2$  mm) , 発泡剤に窒素と二酸化炭素を用いてバッチ法で実験を行った。加熱温度 388 K, 加熱時間 120 s で飽和圧力を操作変数とした場合、PS/ $\text{N}_2$  系の気泡数密度は飽和圧力の上昇に伴い指数関数的に増加した。加熱温度の影響については、実験範囲内では加熱温度の上昇に伴い気泡径は直線的に増加した。また、加熱時間については約 120 s 以降で気泡径が一定になると報告されている。熱履歴の影響について、彼らは PS ペレットをガラス転移温度以上である 150 °C まで加熱し、その後 0.5 °C/min でゆっくりと冷却したサンプルを別途作成し、未処理の PS ペレット (迅速な冷却プロセスにより製造されたもの) と同様の条件下で発泡実験を行った。その結果、徐冷サンプルの気泡数密度が  $10^7$  cells/cm<sup>3</sup> であったのに対し、急冷サンプルの数密度は  $10^9$  cells/cm<sup>3</sup> であった。これは冷却速度を遅くすることによりポリマー中に存在していたマイクロボイドが減少したためであるとし、マイクロボイドの存在が核形成プロセスを制御すると結論づけている。さらに彼らは高圧下で二酸化炭素が溶解することにより PS のガラス転移温度が低下するという Wang [34] の報告から、二酸化炭素を発泡剤に用いた場合、

窒素を用いた場合よりも低い加熱温度で発泡させることが可能であると考えた。実際 PS+CO<sub>2</sub>系では加熱温度 100℃でも発泡可能であると報告している。

1996年に Suh のグループ [29, 35]は、ポリマーにポリエチレンテレフタレート (PET) と CPET (ポリオレフィンを添加物した PET) のシート (20×20×0.4 mm) を用いて発泡実験を行った。実験前の段階での結晶化度は PET が 2 %以下、CPET が 5 %以下である。彼らは飽和温度を室温 (20℃) に設定し、飽和時間 2~24 h, 飽和圧力 0.69~6.2 MPa, 加熱温度 50~230℃, 加熱時間 2~90 s の範囲で実験を行った。飽和時間の影響の調査では、飽和圧力 5.51 MPa, 飽和温度 20℃, 減圧後 5 min 後に 130℃で 20 s 間加熱 (オイルバス使用) で一定として実験を行った。彼らは無次元時間  $Dt/l^2 < 0.8$  の範囲ではポリマーはアモルファスの状態であり、 $Dt/l^2 > 0.8$  の範囲で半結晶となると報告している ( $D$ : 拡散係数 [cm<sup>2</sup>/s],  $t$ : 時間 [s],  $l$ : ガスの拡散距離 [cm])。  $Dt/l^2 < 0.8$  の範囲では CPET の気泡数密度が PET に比べ約 2 桁高いことが分かった。PET と CPET への CO<sub>2</sub> 溶解度はほぼ同じであるためポリオレフィンが核剤の働きをし、不均質核生成を誘発するためアモルファス CPET の気泡数密度が高くなると考察している。また、 $Dt/l^2 > 0.8$  の範囲ではガスの溶解による結晶化のために気泡数密度が急激に増加する。これは結晶界面の高いエネルギーによって核形成時の自由エネルギー障壁が減少することや、核生成サイトの数が増加するためと考えられる。また、アモルファス PET, CPET に関して、0.69~2.06 MPa の範囲において飽和圧力の変化に対する気泡数密度の影響が見られない。それは押出成形時に形成された傷及び汚染物質のために不均質核生成が生じているためである。2.06 MPa 以上の圧力ではもはや不均質核生成は支配的でなくなり、均質核生成の寄与もしくは付加的不均質核生成サイトの活性化により気泡数密度が指数関数的に増加していると考察している。CPET はポリオレフィン造核剤の寄与により、PET より約 100 倍高い気泡数密度を保持している。半結晶性 PET と CPET に関して、気泡数密度が飽和圧力に対して若干の依存性を示すのは、不均質核生成が支配的であり、不均質核生成サイトが活性化されることを意味している。さらに PET と CPET は同様な傾向を示しており、これは核生成自由エネルギーに対する飽和圧力の寄与が類似していることを意味している。しかし、アモルファスの場合とは逆に半結晶 PET が半結晶 CPET より高い気泡数密度を示している。これは半結晶 PET が微結晶を含んでいるためであると考察している。彼らはこの他に加熱温度、加熱時間についても検討している。

1997年に Weller ら [36]は、ポリマーにポリカーボネート (PC) シート (20×20×1.5 mm) , 発泡剤に二酸化炭素を用いて実験を行った。彼らは PC 中への二酸化炭素の溶解度を一定 (20 mg/g)にして実験を行った。飽和時間 70 h, 加熱温度 140℃, 加熱時間 10 min に設定し、飽和温度の影響を検討した。測定温度範囲で発泡体密度は 0.8 g/cm<sup>3</sup> で一定であることが分かった。飽和温度に対する気泡数密度の結果より、25~80℃の範囲で、気泡数密度にも影響がないことが報告された。しかしながら、100℃を越えると気泡数密度が減少し、120℃で約 2 桁減少した。この変化は自由体積の変化もしくはマイクロボイドの消滅により引き起こされたものであり、核生成は溶解ガスの濃度だけの関数ではないと結論づけている。

1998年に、林ら [37]は発泡剤に二酸化炭素を用い結晶性ポリマーである PET の結晶化度の変化について検討した上で、気泡構造への影響を検討した。飽和圧力の上昇に伴い溶解度は上昇し、結晶化度は約 40 %に漸近することが分かった。また、飽和圧力の上昇に伴い数密度は増加し、気泡径は小さくなったが、飽和圧力 10 MPa 以上では気泡形態が変化しなくなっている。これは核生成が結晶化に依存するためであると考察している。

2001年に Jin ら [38]はポリマーにポリスチレン、発泡剤に二酸化炭素を使用し、液晶ポリマー (LCP) を添加した時の影響について実験を行っている。実験条件は飽和圧力 25 MPa, 飽和温度 80 °C, 飽和時間 6 h である。マイクロセルラーPS/LCP 混合物の SEM 写真より、繊維状や球体となっている LCP が発泡体によって覆われているのが分かった。LCP の含有量を変えても同様に、PS 相のみに発泡構造が観察される。これは、LCP が結晶状態でありガスがほとんど溶けないためであると考えられた。また、LCP の添加により気泡直径が減少していることが分かった。これは、LCP を添加することにより混合物の粘弾性が増加し、気泡の成長が制限されたためだと考えられる。さらに、PS/LCP 混合物と PS/ZnSPS/LCP 混合物の気泡径は、表面領域でも中心領域でも前者の方が小さくなった。PS/LCP 界面は吸着力が弱く隙間があり、その隙間から二酸化炭素がポリマー外へ逃げてしまい気泡が十分に成長しない。一方、ZnSPS は LCP に混ざり、PS と界面での吸着力がよいので PS/LCP 混合物に相溶性物質として働く。そのため、ZnSPS を添加することにより PS/LCP 界面の吸着を強くすることができ、二酸化炭素が PS/LCP 界面の隙間から逃げる量が減少し、より大きな気泡直径となったと考察している。PS/LCP 混合物の気泡数密度は同じ条件での純粋なマイクロセルラーPS の 2~5 倍程度増加しているのが分かった。この原因は、LCP の添加による不均質核生成のためだと考えられるが、気泡密度の増加は予想されたものより小さく、データ解析が行われる時に生じる誤差を含んでいると考察している。核生成部位としてゴム粒子が作用する耐衝撃性ポリスチレン [25]等では、粒子の周りで核生成や成長が起こっている様子が SEM 写真で観察されているが、この実験では LCP の添加による影響が観察されなかった。このように、核生成の実験的根拠が不十分であり、核生成のメカニズムを調査するために更に実験を行うべきだと報告している。

#### (4)機械的特性

Dai ら [39]は発泡剤に超臨界二酸化炭素を使用して発泡ポリウレタン(PU)の製造を行い、操作条件が機械的特性に与える影響について検討を行った。実験結果より、全ての発泡 PU において相対破断強度は未発泡 PU より低下していることが分かった。また発泡ポリウレタンの破断強度は飽和圧力が高いほど増加し、破断強度を大きく損なうことなく発泡体を製造ができることが分かった。また、破断伸びの飽和圧力依存性は相対破断強度のそれと同様の傾向を示すことが分かった。このことから発泡 PU は飽和圧力の高い条件で発泡させたものほど機械的特性に優れると言える。さらに、発泡 PU の相対破断強度及び破断伸びは飽和温度の低い条件で発泡させるほど大きくなることが分かった。これらの理由としては、操作条件が高圧、低温である発泡体ほど気泡径が小さく、気泡径分布の狭い構造を持つことが影

響しているためであると考えられる。

### 1-2-3 気泡核生成及び成長理論に関する既往の研究

#### (1) 気泡核生成理論

1926年にVolmerとWeber[40]により提案された過飽和蒸気からの液滴形成の静的な気泡生成のモデルをBeckerとDöring[41]が1935年に動力学モデルまで発展させた理論が、今日古典的核生成理論と呼ばれるものである。熱揺らぎにより形成された準安定クラスタのうち、偶然に臨界径を超えたものが連続的に成長するというのが、気泡核生成理論の基本的な考え方である。

ポリマー+ガス系の核生成には均質核生成 (Homogeneous Nucleation)、不均質核生成 (Heterogeneous Nucleation)、均質/不均質混合核生成 (Mixed Mode Nucleation) の三形式がある。均質核生成は均質な媒質中での気泡生成のことを指す。これに対して、不均質核生成は、気泡が固体表面などの界面において生成することを指す。汎用高分子中には触媒や安定剤など様々な物質が混入していることが一般的である。また、気泡核生成を積極的に推進するために、タルクなどの発泡核剤が用いられることもある。これらの固体表面が不均質核生成の場となることが考えられる。混合核生成は均質生成と不均質生成との転移領域において両者が起こることを言う。以下でこの三形式について簡単に説明する。

#### (a) 均質核生成

平衡状態の均質な媒体中においては、 $l$ 個の粒子を含むクラスタの数  $n(l)$ は Boltzmann 因子により次式で与えられる [42]。

$$n(l) = N \exp(-\Delta G_{\text{hom}}(l)/k_B T) \quad (1-2-1)$$

ここで、 $\Delta G_{\text{hom}}(l)$ は  $l$ 個の粒子を含むクラスタが生成するのに必要な自由エネルギー変化である。 $N$ は準安定状態における単位体積当たりの粒子数を表し、濃度に相当する。 $k_B$ は Boltzmann 定数、 $T$ は絶対温度である。

クラスタの平衡状態から定常状態の生成速度のずれを補正する頻度因子  $Z_N$  (Zeldovich factor) [48]を乗じると単位体積当たりの核生成速度  $J_{\text{hom}}$ は次のようになる。

$$J_{\text{hom}} = Z_N N \exp(-\Delta G_{\text{hom}}(l)/k_B T) \quad (1-2-2)$$

準安定状態では、 $l$ 個の粒子を含むクラスタが生成するのに必要な自由エネルギーは、表面生成の仕事、気泡径が増大する仕事、及び蒸発の仕事によって表わされる。

$$\Delta G_{\text{hom}} = \gamma A_b - (P_G - P_L)V_b + l(\mu_G - \mu_L) \quad (1-2-3)$$

ここで、 $\gamma$ は界面張力、 $A_b$ は気泡の表面積、 $V_b$ は気泡の体積、 $P_G$ は気泡内圧力、 $P_L$ は雰囲気圧力を表す。 $\mu_G, \mu_L$ はそれぞれ気泡内の粒子と気泡外の粒子の化学ポテンシャルを表す。ここで、気泡を球形 (半径  $r$ ) とし気泡界面で平衡状態が成立しているとする、式(1-2-3)は次のように書ける。

$$\Delta G_{\text{hom}} = -\left(\frac{4\pi r^3}{3}\right)(P_G - P_L) + (4\pi r^2)\gamma \quad (1-2-4)$$

Fig. 1-2-9 に示すように、核（気泡）の半径  $r$  が臨界半径  $r^*$  を超えるまでは核（気泡）は不安定な状態である。 $r < r^*$  ならばポリマー中にガスが再溶解することにより系の自由エネルギーが減少し、 $r > r^*$  ならば気泡の成長により自由エネルギーが減少する。

クラスタが気泡に成長するための臨界気泡径  $r^*$  は、上式の極大値の条件より次式のように得られる。

$$r^* = 2\gamma / (P_G - P_L) \quad (1-2-5)$$

この時の自由エネルギー（臨界自由エネルギー）

$\Delta G_{\text{hom}}^*$  は以下のようにになる。

$$\Delta G_{\text{hom}}^* = \frac{16\pi\gamma^3}{3(P_G - P_L)^2} \quad (1-2-6)$$

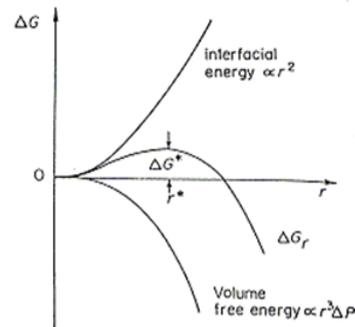


Fig. 1-2-9 The free energy change associated with homogeneous nucleation of a spherical of radius  $r$ . [42]

Blander と Katz [43] は気泡核生成の頻度因子  $Z_N$  と式 (1-2-2) 及び式 (1-2-6) より気泡核生成速度式として次式を得た。

$$J_{\text{hom}} = \left(\frac{2\gamma}{\pi m}\right)^{1/2} \exp\left(-\frac{16\pi\gamma^3}{3k_B T (P_G - P_L)^2}\right) N \quad (1-2-7)$$

ここで、 $m$  は粒子一個当たりの質量である。

式 (1-2-7) をもとに様々な核生成速度式の進化型が報告されている [44-49]。但し、これまでのモデルでは、実験で得られた気泡核生成速度に合わせるために、式 (1-2-7) 中の気泡内圧力  $P_G$  のように 1 つ、あるいは複数の調整パラメータを使用している。即ち、推算が可能な式となっていない。

気泡核生成速度の一つの尺度として考えられるのが減圧による発泡の際の発泡開始圧力である。これについては Leung ら [50] が polystyrene/CO<sub>2</sub> 系を対象として、温度、飽和圧力及び減圧速度の影響を実験的に検討した。減圧速度を 22 MPa/s から 47 MPa/s まで増加したところ、飽和圧力と発泡開始圧力の差  $\Delta P_{\text{threshold}}$  は減圧速度にはほとんど影響されないことが分かった。また、飽和圧力を調整することによりポリマー中の溶解ガス量を 4 wt% から 7 wt% まで変化させたところ、 $\Delta P_{\text{threshold}}$  が減少し、気泡数密度が増加した。これはガス溶解度の増加とこれによる界面張力の低下のためだと考えられる。溶解ガス量の効果と同様に、温度を 140°C から 200°C まで上昇させると  $\Delta P_{\text{threshold}}$  が減少した。しかし、より高い温度で、最大気泡数密度がわずかに減少することが分かった。また、飽和圧力の影響よりも、温度の影響は小さいことが分かった。しかしながら、他の系について発泡開始圧力に関する系統的な検討はなされておらず、また、Leung らも Blander-Katz 式を使用する際に調整パラメータを使用し

ている。

(b) 不均質核生成

Suh ら [51-53]によってポリマー溶液中の添加剤の存在による自由体積の影響を考慮に入れた修正古典的核生成モデルが提案された。Suh らは不均質核生成の臨界自由エネルギーを導入するために、Fig. 1-2-10 に示すように、ポリマーと固体粒子等の添加剤との界面における気泡の核生成を考えた。いま、界面エネルギーのバランスを取ると、

$$\gamma_{ap} = \gamma_{ab} + \gamma_{bp} \cos \theta \quad (1-2-8)$$

が成り立つ。添え字 a は固体粒子, b は気泡, p はポリマーで、 $\gamma$  は添え字が表す二相間の界面エネルギーを示す。また、 $\theta$  は濡れ角である。

これより自由エネルギー変化  $\Delta G_{\text{het}}$  は、 $V_b$  をセルの体積、 $A$  を各界面の表面積とすると次式となる。

$$\begin{aligned} \Delta G_{\text{het}} &= -V_b(P_G - P_L) + A_{bp}\gamma_{bp} - A_{ap}\gamma_{ap} \\ &= \left( -\frac{4}{3}\pi r^3(P_G - P_L) + 4\pi r^2\gamma_{bp} \right) S(\theta) \end{aligned} \quad (1-2-9)$$

ただし、 $S$  は  $\theta$  のみの関数であり次式で表される。

$$S(\theta) = \frac{1}{4}(2 + \cos \theta)(1 - \cos \theta)^2 \quad (1-2-10)$$

$S$  は常に 0~1 の値をとる。 $\Delta G_{\text{het}}$  を  $r$  で微分すると臨界半径  $r^*$  が求められ、それより臨界核を形成するために必要な臨界自由エネルギーは次式で与えられる。

$$\Delta G_{\text{het}}^* = \frac{16\pi\gamma_{bp}^3}{3(P_G - P_L)^2} S(\theta) = \Delta G_{\text{hom}}^* S(\theta) \quad (1-2-11)$$

代表的な濡れ角は 20 °であり、この時、 $S(\theta)$  は  $10^{-3}$  オーダーとなる。つまり不均質核生成のエネルギー障壁は界面の存在によって大幅に縮められる。

不均質核生成速度  $J_{\text{het}}$  は均一核生成の場合と同様の方法で求められ、以下のように表される。

$$J_{\text{het}} = f_1 c_1 \exp \left( \frac{-16\pi\gamma_{bp}^3}{3k_B T (P_G - P_L)^2} S(\theta) \right) \quad (1-2-12)$$

ここで、 $f_1$  は頻度因子、 $c_1$  は不均一核生成サイトの濃度である。

(c) 混合核生成

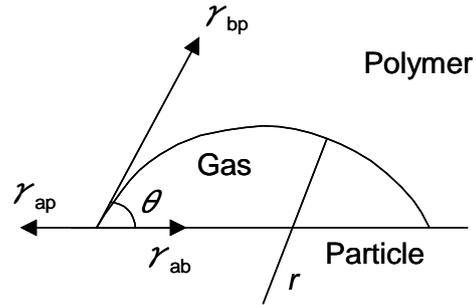


Fig.1-2-10 Optimum spherical shape of a heterogeneous nucleus. [51]

均質核生成と不均質核生成は互いに排他的な関係ではなく、双方が同時に発生する場合も当然存在する。この場合、均質核生成は、先行して起こる不均質核生成によってガスが奪われるので、Suh ら[51-53]は次のように核生成速度式を修正した。

$$J'_{\text{hom}} = f_0 c'_0 \exp\left(\frac{-\Delta G_{\text{hom}}^*}{kT}\right) \quad (1-2-13)$$

ここで  $f_0$  は頻度因子である。 $c'_0$  は不均質核生成が起こった結果、固体粒子周辺のガス濃度が減少した状態でのガス濃度であり、次式で近似的に表される。

$$c'_0 = c_0 - J_{\text{het}} t n_b \quad (1-2-14)$$

$t$  は最初の不均質核生成が始まってからの時間、 $n_b$  は気泡核中のガス分子数を示す。

以上より、二つの機構による核生成速度  $J$  は次式で示される。

$$J = J'_{\text{hom}} + J_{\text{het}} \quad (1-2-15)$$

Suh らはステアリン酸亜鉛、ステアリン酸、及びカーボンブラックを添加剤とし、 $\text{CO}_2$  と  $\text{N}_2$  を発泡ガスとして、ポリスチレンの発泡実験を行った。以上のモデルで定性的に実験結果を表現することができた。

## (2) 気泡成長理論

気泡の成長に関しては、想定される製造方法や条件によって様々なモデルが提案されているが、基本となる代表的なモデルとして Newtonian モデルと非 Newtonian モデルとがある。共に無限に広がるポリマー+ガス溶液中に一つの球形の気泡が存在し、周りの溶液からのガスの拡散・流入により気泡が成長するモデルである。前者はポリマー+ガス溶液を Newtonian 流体（粘度一定）としている。後者はポリマー+ガス溶液を非 Newtonian 流体と仮定したものである。ここでは、Newtonian モデルを簡単に説明する。

1962年に Barlow と Langlois [54]は Newtonian 流体中の気泡成長モデルを提案した。これはニュートン流体中の気泡がガスの拡散・流入によって成長するというモデルである。このモデルにおける仮定を以下に示す。

- ① 気泡は完全な球形である。
- ② 系は等温系であり、気液界面で Henry 則が成り立つ。
- ③ ポリマー相は完全な均一相で、非圧縮性である。
- ④ 気泡内のガスは理想気体である。

これらの仮定の下で、Newtonian モデルは下記の三つの基本方程式から構成される。

### a) 気液界面の運動方程式

$$\frac{dR}{dt} = \frac{(P_G - P_L)R}{4\eta} - \frac{\gamma}{2\eta} \quad (1-2-16)$$

気泡内外圧力差と界面張力のつり合いのずれによって気泡径が変化し、その変化速度に対

して粘度が抵抗として働くことを表わす。ここで、 $R$  は気泡半径、 $P_G$  は気泡内圧力、 $P_L$  は雰囲気圧力、 $\eta$  は樹脂粘度、 $\gamma$  は気泡/樹脂界面の界面張力、 $t$  は時間である。

b) 気泡内ガスの物質収支式

$$\frac{d}{dt} \left( \frac{4\pi}{3} \frac{P_G R^3}{RT} \right) = 4\pi R^2 D \left. \frac{dc}{dr} \right|_{r=R} \quad (1-2-17)$$

ポリマー相から気泡界面を通してガスが気泡内に拡散、流入することにより、気泡内のガスの物質が増加することを表わす。ここで、 $T$  は温度、 $\mathfrak{R}$  は気体定数、 $c$  は樹脂中のガス濃度、 $D$  は拡散係数である。

c) 気液界面での拡散方程式

$$\frac{\partial c}{\partial t} + \frac{\dot{R} R^2}{r^2} \frac{\partial c}{\partial r} = \frac{D}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial c}{\partial r} \right) \quad (1-2-18)$$

気泡周囲のガスの濃度分布に従ってガスが拡散することを表わす。気泡径の変化に伴うポリマーの移動を含み、 $\dot{R}$  は気泡の成長速度 ( $= dR/dt$ ) である。

無限体積の樹脂中に一つの気泡が存在し、成長することを考慮すると、初期条件と境界条件は次のようになる。

初期条件：

$$c(t=0, r) = c_\infty \quad (R \leq r \leq \infty) \quad (1-2-19)$$

境界条件:

$$c(t, R) = c_R \quad (1-2-20)$$

$$c(t, \infty) = c_\infty \quad (1-2-21)$$

上記の拡散方程式は移動境界問題であり、解析解はない。そのため、多くの研究者は、積分法または有限差分法のいずれかを使用して式(1-2-18)を解いている。気泡径の変化を計算するためには積分法より有限差分法の方が精度がよいが、有限差分法は複雑で時間がかかる。Rosner と Epstein [55]は積分法による解析のための濃度プロファイルとして次式の関数形を提案した。

$$\frac{c - c_\infty}{c_R - c_\infty} = \left[ 1 - \frac{r - R}{\delta} \right]^2, \quad R \leq r \leq R + \delta \quad (1-2-22)$$

ここで、 $\delta$  は濃度境界層の厚みを表わす。

また、Payver [56]は別の濃度プロファイルを提案した。

$$\frac{c - c_\infty}{c_R - c_\infty} = \frac{R}{r} \left[ 1 - \frac{r - R}{\delta} \right]^2, \quad R \leq r \leq R + \delta \quad (1-2-23)$$

これらの濃度プロファイルより求めた気泡界面における濃度勾配を用いて、気泡成長速度を計算することができる。

(3) 気泡核生成と成長の連立モデル

上述した気泡核生成及び気泡成長モデルは樹脂中での気泡核生成と成長挙動を独立に表現するものであり、ガス濃度の低下を考えないと気泡核生成は永遠に続き、また、単一の気泡は時間の経過と共に無限に成長するという計算結果となる。実際の発泡現象は時間の経過と共に複数の気泡が順次発生し、それらが成長していく。気泡の生成及び成長に従ってポリマー中のガスの濃度は減少するため、気泡核生成速度は極大値を経てやがて0に向かい、また気泡中へのガスの拡散流束も低下する。従って、実際の発泡現象をシミュレーションするためには、気泡核生成と成長を連立させ、連続的な気泡核生成と溶解ガスの有限性を考慮した計算（連立シミュレーション）を行う必要がある。

Shafi ら[46,57,58]は、Barlow-Lenglois モデルに基づいて複数気泡の成長モデルを開発し、溶解ガス濃度の低下を考慮して、Fig. 1-2-11 のような「influence volume」という概念を提案した。気泡が生成すると、気泡近傍のガスは消費されて濃度勾配を生じる。influence volume とはガス濃度が低く ( $c_s$  以下)、実質的に気泡核生成が起こらないと考えるとよい樹脂領域 ( $R \sim S$  の範囲) である。この概念の導入によって、発泡過程の中、後期における気泡核生成速度の低下と核生成の停止を表現することが可能となった。樹脂全体が Influence volume で占められた時に気泡核の発生が止まる。核生成停止後は Influence volume 内のガスは気泡成長のみに使われ、ガス濃度が気泡内圧と平衡になるまで気泡成長が続くと考えることで気泡の最終径が計算できる。また、複数個の気泡成長を考えるために気泡に生成時刻を付けた。

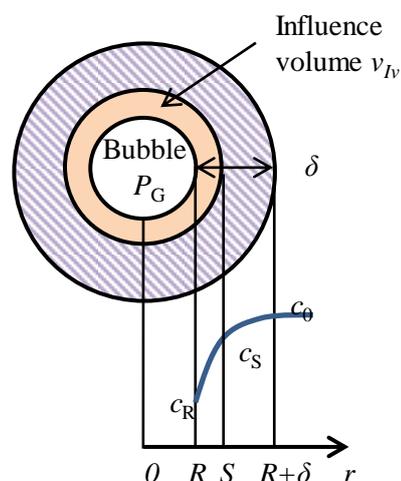


Fig. 1-2-11 Schematic of a bubble and its influence volume.

例えば、時刻  $t'$  に生成した気泡の時刻  $t$  における気泡半径を  $R(t', t)$  といったように表した ( $t \geq t'$ )。

Taki [59]は、influence volume を導入する代わりに、ポリマー中の平均ガス濃度の低下を考慮し、同様の効果を表現した。平均濃度はガスの物質収支より次式で計算される。

$$\bar{c}(t)V_0 = c_{sat}V_0 - \int_0^t \frac{4\pi}{3} R^3(t', t) \frac{P_G(t', t)}{\mathfrak{R}T} J(t') V_0 dt' \quad (1-2-24)$$

ここで、 $V_0$  は樹脂の体積、 $P_G$  は気泡内圧力である。Blander-Katz の気泡核生成速度式(1-2-7)中のガス濃度を平均濃度で表すことにより、気泡核生成速度の低下を表現することができる。

しかしながら、これらの研究では溶解ガス及びポリマー体積の有限性が厳密には考慮されていない。即ち、多数の気泡の発生及び成長に伴って隣接気泡間の距離は小さくなり、濃度境界層の厚みは大きくなるので、Fig. 1-2-12 のように隣接する気泡の濃度境界層が重なるはずであるが、このことが考慮されていない。濃度境界層が重なると、溶解ガス量及びポリ

マー体積を保存するために、最大ガス濃度  $c_0$  が低下し、濃度境界層の厚み  $\delta$  も減少する。これらの低下によって、気泡核生成及び成長速度が低下すると考えられる。

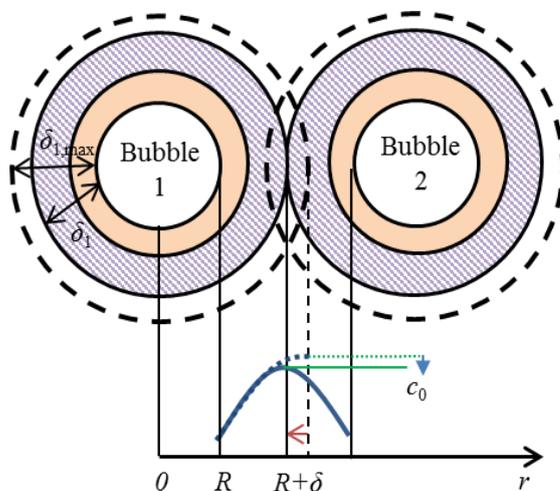


Fig. 1-2-12 Schematic of the overlap of concentration boundary layers.

### 1-3 本研究の目的

以上の点を踏まえ、以下の事項を本研究の目的とした。

- $\text{CO}_2$  及び  $\text{N}_2$  を発泡剤として、low-density polyethylene (LDPE), polypropylene (PP), 及び polystyrene (PS) の可視化バッチ発泡実験を行い、発泡開始圧力、気泡数密度及び気泡径に対するポリマー/ガス系の種類および操作条件（飽和温度、飽和圧力及び減圧速度）の影響を明らかにする。
- 発泡開始圧力及び気泡核生成速度の推算法を確立する。
- 既存のモデルを修正し、より厳密な複数気泡の核生成・成長連立シミュレーションモデルを構築する。
- LDPE/ $\text{CO}_2$ , PP/ $\text{CO}_2$ , 及び PS/ $\text{CO}_2$  系に対してシミュレーションを行い、実験結果と併せて、気泡核生成及び気泡成長に対する操作条件及び物性値（ガス濃度、表面張力、拡散係数、粘度）の影響を明らかにする。

### 1-4 本論文の概要

本論文は 5 章より構成されている。

第 1 章は、本研究の背景及び既往の研究であり、発泡体に関する一般的な事項、並びに本研究と関連深い既往の研究を紹介した。また、本研究の背景及び既往の研究に基づいて、本研究の目的について述べた

第 2 章は、可視化実験結果並びに考察であり、操作条件と試料の違いが発泡構造に与える影響について考察した。

第 3 章は、発泡開始圧力に対する操作条件の影響及び発泡開始圧力の推算について述べた。

第 4 章は、本研究で開発した気泡生成・成長モデルとそれによるシミュレーション結果について述べた。

第 5 章は総括であり、本研究の結論と今後の課題を述べた。

## 第 1 章 参考文献

- [1] S.-T. Lee, Foam Extrusion. Technomic Publishing Company, Inc.: Pennsylvania, 339 (2000).
- [2] 富士キメラ総研, 2011 年 発泡プラスチックの現状と将来展望 (2011).
- [3] P. Ashford and M. W. Q. Guzman, Global blowing agent trends - UNEP's latest assessment *J. Cellular Plastics* 40 (2004) 255-266.
- [4] J. E. Martini-Vvedensky, N. P. Suh, F. A. Waldman, Microcellular closed cell foams and their method of manufacture, U. S. Patent 4, 473, 665 (1984).
- [5] J.R. Youn and N. P. Suh, *Plastics Engineering* 42 (1984) 31.
- [6] J.R. Youn and N. P. Suh, *Polymer Composites* 6(1985) 175-180.
- [7] V. Kumar, Microcellular polymers: Novel materials for the 21st century, *Cellular Polymer* 12 (1993) 207-223.
- [8] J. S. Colton, N. P. Suh, Nucleation of microcellular foam: Theory and practice, *Polymer Engineering & Science* 27 (1987) 500-503.
- [9] 岩崎和男, 樹脂の発泡成形技術, 技術情報協会(2001).
- [10] V. Kumar, Microcellular polymers: Novel materials for the 21st century, *Cellular Polymers* 12 (1993) 207-223.
- [11] A. K. Blendzki, O. Faruk, H. Kirschling, J. Kuhn, A. Jaszkiwicz, Microcellular polymer and composites part II. Properties of different types of microcellular materials, *Polymer* 52 (2007) 3-12.
- [12] L. J. M. Jacobs, M. F. Kemmere, J. F. Keurentjes, Sustainable polymer foaming using high pressure carbon dioxide: a review on fundamentals, processes and applications, *Green Chemistry* 10 (2008) 731-738.
- [13] M. Blander, J. L. Katz, The thermodynamics of cluster formation in nucleation theory, *J. Statistical Physics* 4 (1972) 55-59.
- [14] M. Blander, J. L. Katz, Bubble nucleation in liquids, *AIChE J.* 21 (1975) 833-848.
- [15] S. N. Leung, A. Wong, C. B. Park, Q. Guo, Strategies to estimate the pressure drop threshold of nucleation for polystyrene foam with carbon dioxide, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 48 (2009) 1921-1927.
- [16] E. J. Barlow, and W. E. Langlois, Diffusion of gas from a liquid into an expanding bubble, *IBM J.* 6 (1962), 329-337.
- [17] P. Payvar, Mass transfer-controlled bubble-growth during rapid decompression of a liquid,

*International J. Heat and Mass Transfer* 30 (1987) 699-706.

[18] Shafi, M.A., Lee, J.G., Flumerfelt, R.W., Prediction of cellular structure in free expansion polymer foam processing, *Polymer Engineering and Science* 36(1996), 1950-1959.

[19] Shafi, M.A., Flumerfelt, R.W., Initial bubble growth in polymer foam processes, *Chemical Engineering Science* 52 (1997), 627-633.

[20] Shafi, M.A., Joshi, K., Flumerfelt, R.W., bubble size distributions in freely expanded polymer foams, *Chemical Engineering Science* 52 (1997), 635-644.

[21] Taki, K., Experimental and numerical studies on the effects of pressure release rate on number density of bubbles and bubble growth in a polymeric foaming process, *Chemical Engineering Science* 63 (2008), 3643-3653.

[22] L. J. Gibson, M. F. Ashby, 大塚正久, セル構造体-多孔質材料の活用のために, 内田老鶴圃(1993).

[23] 大阪市立工業研究所プラスチック読本編集委員会, プラスチック技術協会, プラスチック読本, プラスチックエージ (1985).

[24] 竹内雍, 多孔質体の性質とその応用技術, フジ・テクノシステム (1999).

[25] N. S. Ramesh, D. H. Rasmussen and G. A. Campbell, Numerical and experimental studies of bubble growth during the microcellular foaming process, *Polymer Engineering & Science* 31(1991), 1657-664.

[26] 新保實, D. F. Baldwin, N. P. Suh, マイクロセルラープラスチックの機械的・粘弾性的特性に及ぼすセルサイズの影響, 成形加工, 6 (1994), 863-868.

[27] S. K. Goel and E. J. Beckman, Generation of microcellular polymeric foams using supercritical carbon dioxide. I: Effect of pressure and temperature on nucleation, *Polymer Engineering & Science* 34(1994), 1137-1147.

[28] S. K. Goel and E. J. Beckman, Generation of microcellular polymeric foams using supercritical carbon dioxide. II: Cell growth and skin formation, *Polymer Engineering & Science* 34(1994), 1148-1156.

[29] D. F. Baldwin, C. P. Park and N. P. Suh, A microcellular processing study of poly (ethylene terephthalate) in the amorphous and semicrystalline states. Part I: Microcell nucleation, *Polymer Engineering & Science* 36 (1996), 1437-1445.

[30] C. B. Park and N. P. Suh, Extrusion of microcellular filament: a case study of axiomatic design, *Cellular Polymers*, ASME, New York, MD 38 (1992), 69-91.

[31] 大竹勝人, 菅田孟, 依田智, 竹林良浩, 超微細発泡の動的過程の測定, 成形加工シンポジア'00, 219 (2000).

[32] A. Surat, S. Nagamine, M. Oshima, M. Tanigaki, Proceeding of the 32nd Autumn Meeting of the Society of Chemical Engineers, Japan, V303 (1999).

[33] J. S. Kweeder, N. S. Ramesh, G. A. Campbell and D. H. Rasmussen, The nucleation of

microcellular polystyrene foam, ANTEC'91 (1991), 1398-1400.

[34] W. V. Wang, E. J. Kramer and W. H. Sachse, Effects of high-pressure CO<sub>2</sub> on the glass transition temperature and mechanical properties of polystyrene, *J. Polymer Science: Polymer Physics Edition*, 20 (1982), 1371-1384.

[35] D. F. Baldwin, C. P. Park and N. P. Suh, A microcellular processing study of poly (ethylene terephthalate) in the amorphous and semicrystalline states. Part II: Cell growth and process design *Polymer Engineering & Science* 36(1996), 1446-1453.

[36] J. E. Weller and V. Kumar, On the skin thickness of microcellular foams: the effect of foaming temperature, ANTEC'97 (1997), 2037-2041.

[37] 林一成, マイクロセルラープラスチックの製造に関する基礎的研究, 広島大学大学院工学研究科修士論文 (1998).

[38] W. Jin, C. Xingguo, Y. Mingjun, H. Jiasong, An investigation on the microcellular structure of polystyrene/LCP blends prepared by using supercritical carbon dioxide, *Polymer*, 42(2001), 8265-8275.

[39] X. Dai, Z. Liu, Y. Wang, G. Yang, J. Xu, B. Han, High damping property of microcellular polymer prepared by friendly environmental approach, *J. Supercritical Fluids* 33 (2005) 259-267.

[40] M. Volmer and A. Weber, Keimbildung in übersättigten Gebilden (Nucleation of supersaturated structures). *Zeitschrift für Physikalische Chemie (J. Physical Chemistry)*, 119(1926), 277-301.

[41] R. Becker and W. Döring, Kinetische Behandlung der Keimbildung in übersättigten Dämpfen, *Annalen der Physik (Leipzig)*, 24(1935), 719-752.

[42] J. W. Gibbs, *The Scientific Papers of J. W. Gibbs*, Vol. 1. Dover, New York, 1961.

[43] M. Blander and J. Katz, Bubble nucleation in liquids, *AIChE J.* 21(1975), 833-848.

[44] M. Blander, Bubble nucleation in liquids, *Advances in Colloid and Interface Science*, 10(1979), 1-32.

[45] J. H. Han and C. D. Han, Bubble nucleation in polymeric liquids. II. Theoretical considerations, *J. Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 28(1990), 743-761.

[46] M. A. Shafi, J.G. Lee, Flumerfelt, R.W., Prediction of cellular structure in free expansion polymer foam processing, *Polymer Engineering and Science*, 36(1996), 1950-1959.

[47] E. Martini, F. A. Waldman and N. P. Suh, The Production and Analysis of Microcellular Thermoplastic Foams, *SPE ANTEC Technical Papers*, 28 (1982), 674.

[48] J. B. Zeldovich, On the theory of new phase formation, cavitation, *Acta Physicochimica URSS*, 18(1943), 1-22.

[49] D. Walton, A. C. Zettlemoyer, M. Dekker, *Nucleation*, New York, 1969.

[50] S. N. Leung, A. Wong, C. B. Park, Q. Guo, Strategies to estimate the pressure drop threshold of nucleation for polystyrene foam with carbon dioxide, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 48 (2009) 1921-1927.

- [51] J. S. Colton and N. P. Suh, The nucleation of microcellular thermoplastic foam with additives: Part I: Theoretical considerations, *Polymer Engineering & Science*, 27 (1987), 485-492.
- [52] J. S. Colton and N. P. Suh, The nucleation of microcellular thermoplastic foam with additives: Part II: Experimental results and discussion, *Polymer Engineering & Science*, 27 (1987), 493-499.
- [53] J. S. Colton and N. P. Suh, Nucleation of Microcellular Foam: Theory and Practice, *Polymer Engineering & Science*, 27 (1987), 500-503.
- [54] E. J. Barlow, and W. E. Langlois, Diffusion of gas from a liquid into an expanding bubble, *IBM J.*, 6(1962), 329-337.
- [55] D. E. Rosner and M. Epstein, Effects of interface kinetics, capillarity and solute diffusion on bubble growth rates in highly supersaturated liquids, *Chemical Engineering Science*, 27(1972), 69-88.
- [56] P. Payvar, Mass transfer-controlled bubble-growth during rapid decompression of a liquid, *International J. Heat and Mass Transfer* 30 (1987) 699-706.
- [57] M. A. Shafi, R.W. Flumerfelt, Initial bubble growth in polymer foam processes, *Chemical Engineering Science* 52(1997), 627-633.
- [58] M. A. Shafi, K. Joshi, R. W. Flumerfelt, Bubble size distributions in freely expanded polymer foams, *Chemical Engineering Science* 52(1997), 635-644.
- [59] K. Taki, Experimental and numerical studies on the effects of pressure release rate on number density of bubbles and bubble growth in a polymeric foaming process, *Chemical Engineering Science* 63 (2008), 3643-3653

## 第2章 可視化実験による発泡構造に対するポリマー/ガス系の種類および操作条件の影響の検討

### 2-1 はじめに

実験室レベルでの発泡樹脂製造には、主に押出機を用いた連続プロセスと、オートクレーブを用いたバッチプロセスがある。商業規模における製品の生産には前者が適しているが、気泡が形成されるに至る現象が非常に複雑になり、発泡過程における基礎的な現象がまだ十分に把握されていない現状では、より操作変数の少ないバッチプロセスに基づく研究が有効である。また、バッチプロセスは装置が単純であり、設計ならびにメンテナンスが容易であるといった利点も挙げられる。以上の理由から、本研究ではバッチプロセスにより発泡実験を行った。

本章では、可視化実験装置を用いた実験方法と、発泡体の評価方法及び発泡構造への操作条件及びポリマー/ガス系の種類の影響について述べる。

### 2-2 実験装置及び方法

#### 2-2-1 試料

実験には結晶性ポリマーの low-density polyethylene (LDPE) と polypropylene (PP), 及び非晶性ポリマーの polystyrene (PS) の 3 種を使用した。各ポリマー試料の物性及び供給元を Table 2-2-1 に示す。全てのポリマー試料について、真空下 80 °C で 5 日間乾燥後、使用した。

物理発泡剤は、岩谷瓦斯株式会社製の 99.5 mol% の二酸化炭素(CO<sub>2</sub>), 及び純度 99.8 mol % の窒素(N<sub>2</sub>)を使用した。

Table 2-2-1 Characteristics of polymer samples

Polymer	PP	LDPE	PS
供給元	チッソ	三井化学	PS Japan corp.
重量平均分子量, $\bar{M}_w$ [kg/mol]	190	220	329
融点, $T_m$ [°C]	165.5	110.0	(230.0)
結晶化温度, $T_c$ [°C]	130	95	-
ガラス転移温度, $T_g$ [°C]	-20	-78	100

#### 2-2-2 発泡可視化実験装置

本研究で発泡過程の観察をするために使用した可視化実験装置を Fig. 2-2-1 に示す。装置は第 1 章の 1-2-2 節で示している大竹らの開発したものと同様であり、大別して高压ガス導入部、観察用窓付き発泡セル、観察部、及び減圧部から構成される。Fig. 2-2-1 について詳しく説明すると、(1)はシリンジ式高压ガス注入器 (圧力機器工業(株): max 300 kgf/cm<sup>2</sup>)、(2)はバッファータンク (内容積 : 25 cm<sup>3</sup>) であり、これは系の内容積を大きくすることで減圧速度を一定に制御しやすくするために設けている。(5)はセル本体 (耐圧 : 30 MPa, 耐熱 : 250 °C) であり、詳細については後述する。サンプルをより鮮明に観察するため、(8)のコー

ルドライト (NPI:PICL-NEX) を設置した。サンプルの透過像を(4)の CCD カメラ (ELMO:CE421) により撮影し、(6)のモニター (ELMO:EM-141S) により観察した。解析に用いるため、(7)のレコーダー(honestech:VHS to DVD 2.5)によりその映像を録画している。また映像の中にはもう 1 台の CCD カメラによりモニターされている圧力計 (Druck:DPI282) と温度計 (OMRON:K3NH-TA1A) の表示をビデオフレーム (朋栄:MV-112A) により取り込み、映像を合成している。また(18)はバルブコントローラー (日本分光工業:880-81) であり、関数発生器(17) (北斗電工:HB-111) を組み合わせることによって減圧速度を一定に制御している。なお、ガス飽和溶解開始前に配管内の空気や水分などの不純物を取り除くために、(3)の真空ポンプ(ULVAC:GCD-136X)によって系内を真空引きする。ハッチング部分は CO<sub>2</sub> の凝縮を防ぎ、圧力測定の安定性向上のため、リボンヒーターを用いて CO<sub>2</sub> の臨界温度以上に加熱している。

(5)のセル本体の拡大図を Fig. 2-2-1 の下部に示す。2枚のサファイアガラス(10) の間に(11)の C 字型のスペーサーを挟み、その中に置くポリマー試料(12)の厚さを一定にする構造となっている。これにより、試料は厚み方向には膨張することなく、直径方向にのみ膨張する。また、昇温のためにアルミブロック(15)に4本のカートリッジヒーター (E2A76:240V-250W) を埋め込んでおり、その周りに断熱材(14)を巻いている。

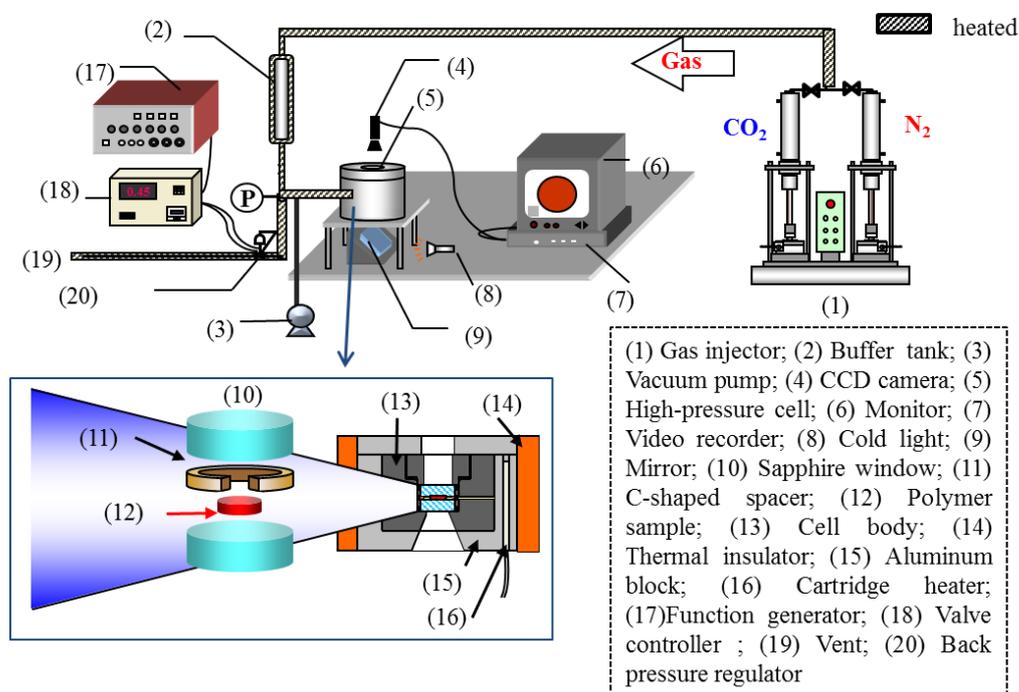


Fig. 2-2-1 Schematic diagram of the visualization foaming apparatus.

### 2-2-3 実験方法

以下に発泡過程可視化実験での基本的な実験方法を示す。

1. プレス成形機により厚さ 0.6 mm, 直径 4.5 mm のポリマーサンプルを作製する。
2. 可視化セルに厚さ 0.5 mm のスペーサーとポリマーサンプルを設置する。
3. 可視化セル内を発泡ガスでパージする。
4. 系内(バッファー出口～バルブコントローラー入口)を真空引きしつつ、配管を 50°C、セルを 80°C程度まで加熱する。
5. 系内を真空に保った状態で真空引きを止め、発泡ガスを 0.1 MPa まで導入した後、セルを飽和温度まで加熱して 2 h 放置する。
6. ポリマーサンプルが熔融状態になったら、ポリマーサンプルをスペーサーと同じ厚さにするためにセルを締め直す。(ポリマーサンプル：厚さ 0.5 mm, 直径約 5 mm)
7. 飽和圧力まで発泡ガスをセル内に導入し、ポリマーサンプルに飽和溶解させる。
8. ポリマーサンプル内に発泡ガスが飽和溶解するのに必要な時間が経過した後、録画を行いながら規定の減圧速度で大気圧まで減圧する。録画は気泡の成長が完全に止まるまで続ける。

実験条件を Table 2-2-2 に示す。飽和温度は、結晶性ポリマーである LDPE と PP では結晶化温度( $T_c$ )を、非晶性ポリマーである PS ではガラス転移温度( $T_g$ )を基準温度  $T_{ref}$  (LDPE:95°C, PP:130°C, PS:100°C)として、 $T_{ref}+50, 70, 90^\circ\text{C}$ に決定した。これは熱履歴の影響を受けにくいように、試料を十分に熔融させた状態で実験を行うためである。飽和圧力は 10, 15, 20 MPa、減圧速度は 0.75, 1.2 MPa/s とした。

Table 2-2-2 Experimental condition

Polymer	基準温度 $T_{ref}$ [°C]	飽和温度 [°C]	飽和圧力 [MPa]	減圧速度 [MPa/s]
LDPE	95			
PP	130	$T_{ref}+50, 70, 90$	10, 15, 20	0.75, 1.2, 1.6
PS	100			

### 2-3 発泡体構造の評価方法

実験で得た映像 (29.7 フレーム/s) を 0.1 s ごとに画像として取り出した。Fig 2-3-1 に LDPE/CO<sub>2</sub>系の発泡過程画像の一部を示す。実験条件は飽和温度  $T_{ref}+50^\circ\text{C}$ 、飽和圧力 10 MPa、減圧速度 0.75 MPa/s である。画像内に存在する黒い球状のものが気泡である。本研究では、撮影可能な最小の気泡径は約 10 $\mu\text{m}$  である。雰囲気気圧力( $P_L$ ) 6.27 MPa 付近(c)で気泡生成が開始し、6.15 MPa 付近(d)で気泡核生成速度が最大になり、6.07 MPa (e)付近で気泡生成がほぼ停止した。その後、生成した気泡は成長し続け、やがて破泡や合一を引き起こした。

画像解析ソフト(株)プラネトロン Image-Pro Plus ver. 4.0 又は三谷商事(株) WinROOF ver. 7.4)によって画像中心部(0.65×0.65 mm)にある気泡数を測定して、発泡体の体積(厚さ 0.5 mm)で割ることで気泡数密度を得た。Fig. 2-3-1 に示した結果に対応する気泡数密度の変化を Fig. 2-3-2 に示す。本研究では、Fig.2-3-2 に示すように 10%~50%の気泡数密度の近似直線が横軸

と交差する点を発泡開始圧力  $P_L^*$  と呼ぶことにする。最終の気泡数密度は約  $330 \text{ mm}^{-3}$  であった。

また、上述の画像解析ソフトを用いて、各画像の同じ体積内の各気泡の気泡径を計測した。

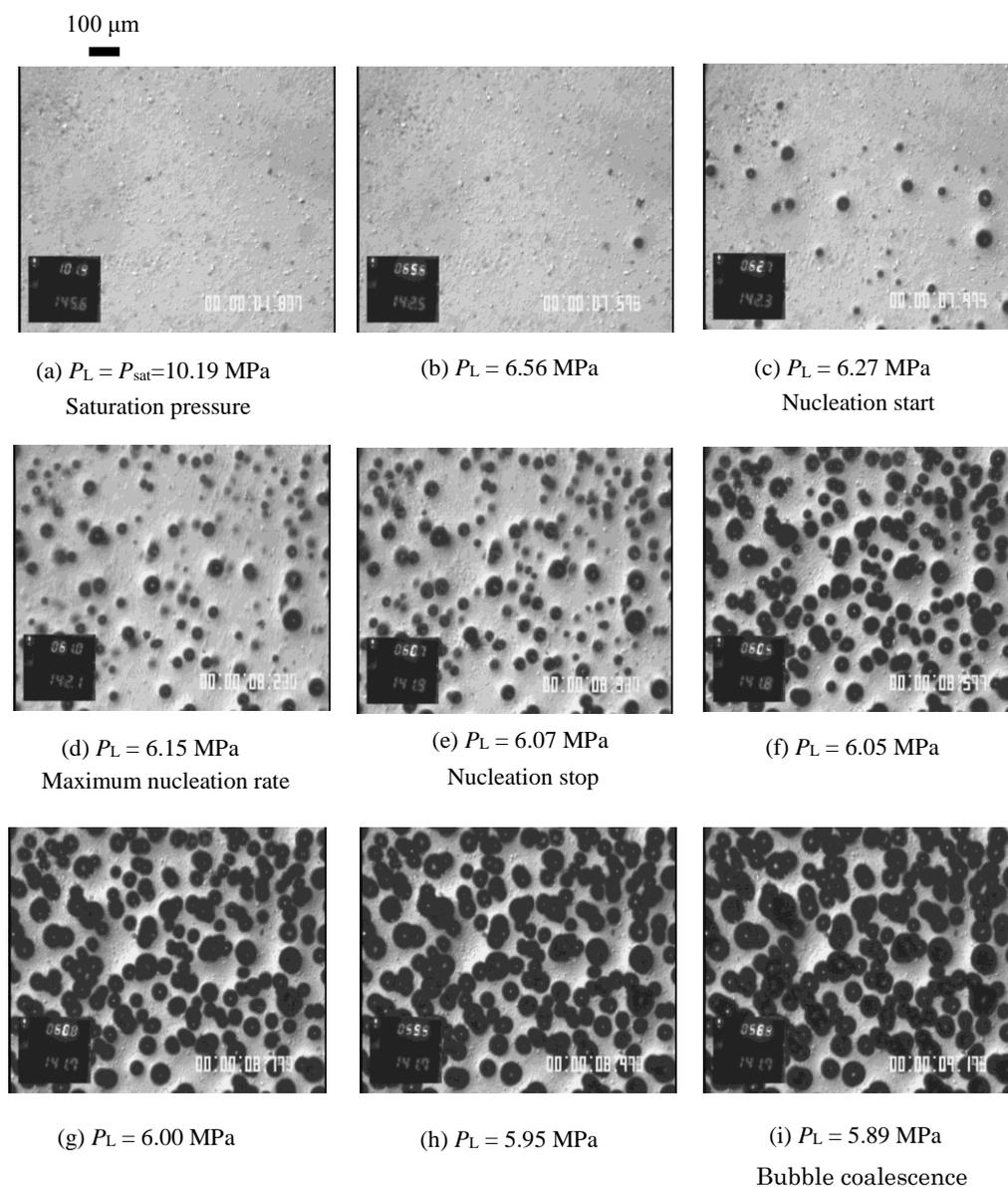


Fig. 2-3-1 Images of foaming process for LDPE /CO<sub>2</sub> system ( $T_{\text{ref}} + 50 \text{ }^\circ\text{C}$ , 10 MPa, 0.75 MPa/s)

この際、複数の気泡が膜厚方向に重なって見えているものについては手作業で単一の気泡に分割して気泡径を計測した。しかしながら、Fig. 2-3-1(i)のように気泡の重なりが著しくなり、かつ気泡の合一と区別ができなくなった場合には、これ以降の解析を終了した。一例として、雰囲気圧力 6.15 MPa, 6.07 MPa 及び 6.05 MPa 付近の気泡径分布を Fig. 2-3-3 に示す。

気泡成長速度の代表値を求めるために、気泡生成速度が最大となった 0.1 s 間にほぼ同時に生成した気泡を 10 個程度選び、これらの気泡平均径を時間の経過と共に追跡した。その

結果から、Fig. 2-3-4 に示すような気泡径の経時変化を得た。

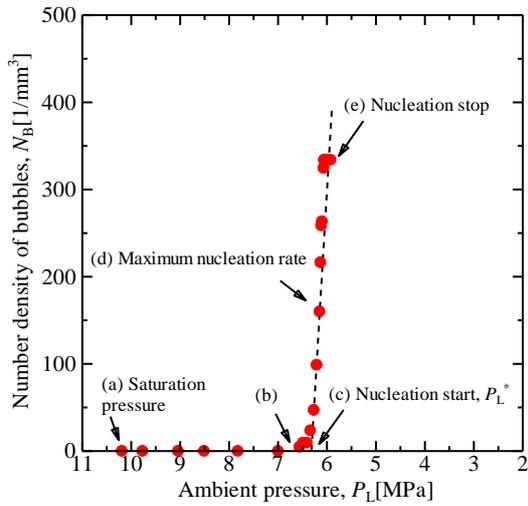


Fig. 2-3-2 Number density of bubbles as a function of ambient pressure for LDPE/CO<sub>2</sub> system ( $T_{ref}+50$  °C, 10 MPa, 0.75 MPa/s).

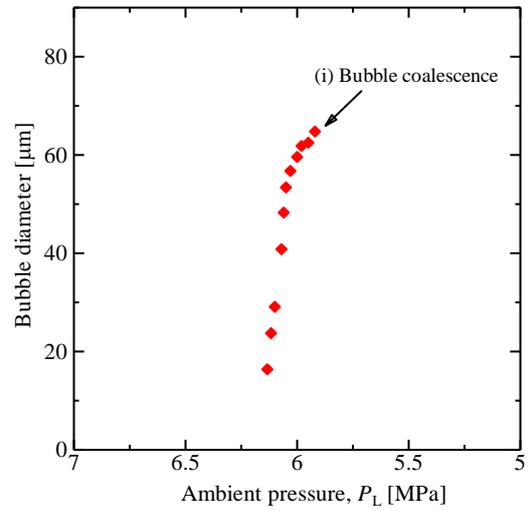


Fig. 2-3-4 Bubble diameter as a function of ambient pressure for LDPE/CO<sub>2</sub> system ( $T_{ref}+50$  °C, 10 MPa, 0.75 MPa/s).

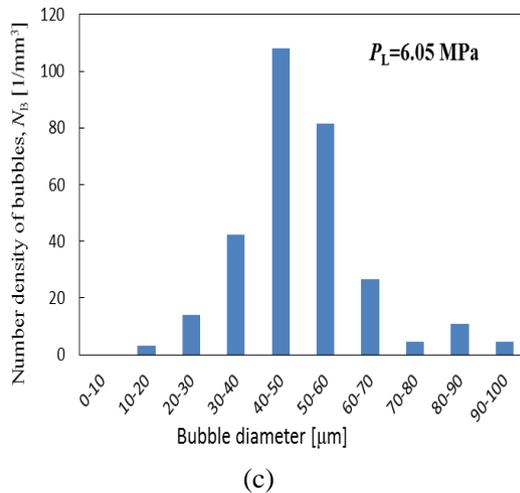
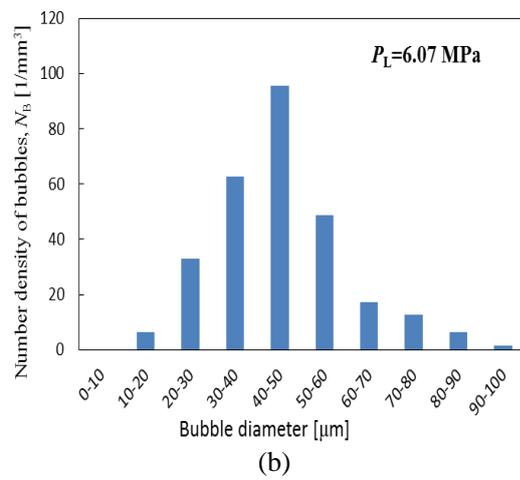
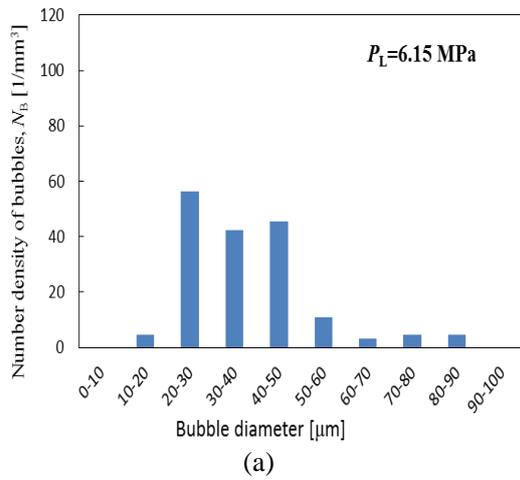


Fig. 2-3-3 Distribution of bubble diameters for LDPE/CO<sub>2</sub> at (a) 6.15 MPa, and (b) 6.07 MPa, (c) 6.05 MPa ( $T_{ref}+50$  °C, 10 MPa, 0.75 MPa/s).

## 2-4 操作条件と気泡生成・成長挙動の関係

### 2-4-1 飽和圧力の影響

飽和温度  $T_{\text{ref}}+50^\circ\text{C}$ 、減圧速度  $0.75\text{ MPa/s}$  における LDPE/CO<sub>2</sub>、PP/CO<sub>2</sub>、PS/CO<sub>2</sub> 系の気泡数密度及び気泡径の圧力依存性の実験結果をそれぞれ Fig. 2-4-1、Fig. 2-4-2、Fig. 2-4-3 に示す。横軸は飽和圧力  $P_{\text{sat}}$  と雰囲気圧力  $P_L$  の差を表し、時間の経過に対応している。どのポリマーでも飽和圧力が高くなると気泡数密度は増加し、飽和圧力と発泡開始圧力との差が小さくなった。これは、ガスの溶解量が増加し、ポリマーの界面張力が減少することにより気泡生成が促進されたためであると考えられる。一方、飽和圧力が高くなると気泡径は減少した。これは、飽和圧力が高いほど、気泡数が増加することで、気泡1個あたりに消費するガス量が減少し、さらに雰囲気圧力が高くなることで、気泡成長が抑制されるためであると考えられる。

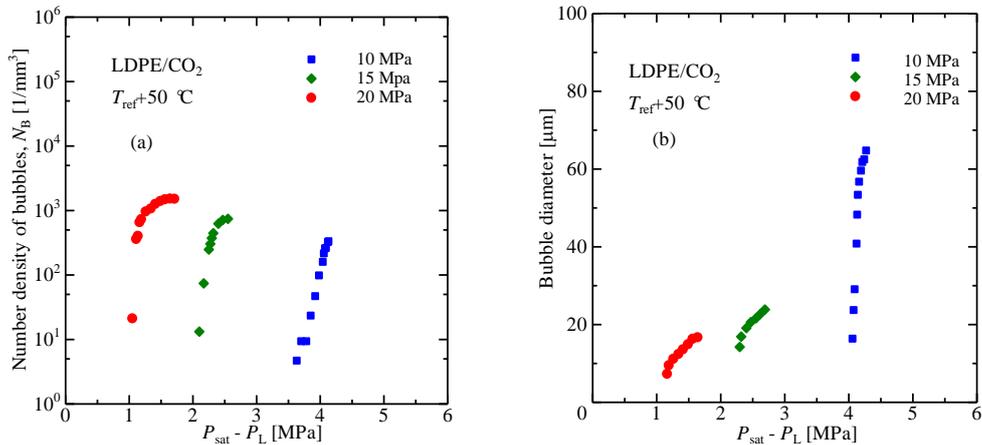


Fig. 2-4-1 Effect of saturation pressure on (a) number density of bubbles and (b) bubble diameter (LDPE/CO<sub>2</sub>,  $T_{\text{ref}}+50^\circ\text{C}$ ,  $0.75\text{ MPa/s}$ ).

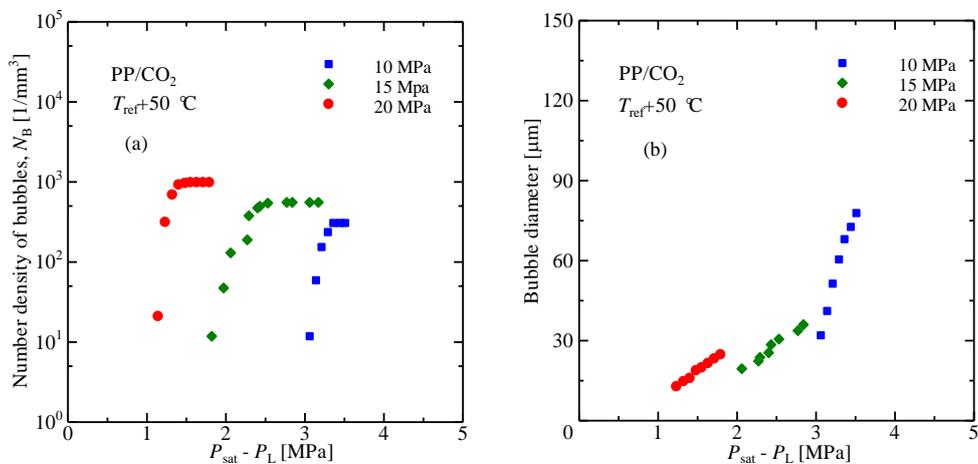


Fig. 2-4-2 Effect of saturation pressure on (a) number density of bubbles and (b) bubble diameter (PP/CO<sub>2</sub>,  $T_{\text{ref}}+50^\circ\text{C}$ ,  $0.75\text{ MPa/s}$ ).

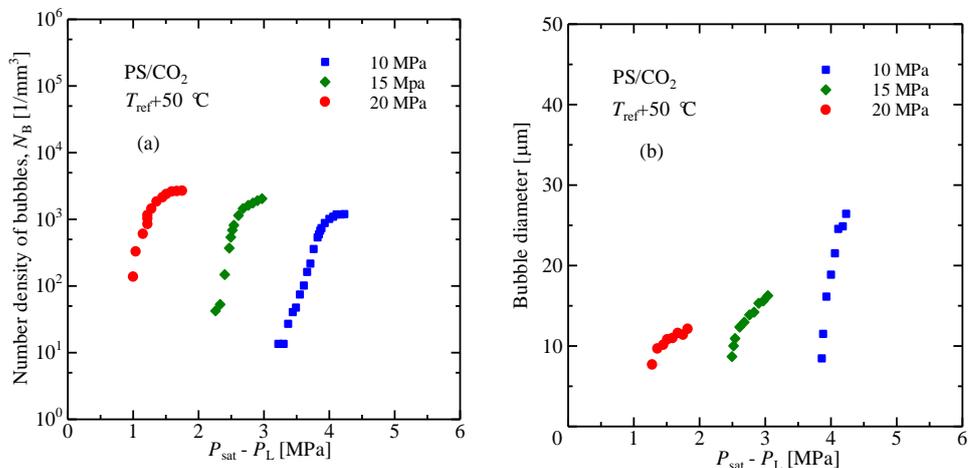


Fig. 2-4-3 Effect of saturation pressure on (a) number density of bubbles and (b) bubble diameter (PS/CO<sub>2</sub>, T<sub>ref</sub>+50 °C, 0.75 MPa/s).

#### 2-4-2 飽和温度の影響

飽和圧力 10 MPa、減圧速度 0.75 MPa/s における LDPE/CO<sub>2</sub>, PP/CO<sub>2</sub>, PS/CO<sub>2</sub> 系の気泡数密度及び気泡径の温度依存性の実験結果を Fig. 2-4-4、Fig. 2-4-5、Fig. 2-4-6 にそれぞれ示す。飽和温度が高くなると発泡開始圧力が若干高くなった。また、気泡数密度は同程度となった。これは、ガスの溶解量の減少と界面張力の低下が気泡生成速度に対する飽和温度の影響を相殺したためであると考えられる。同様に気泡径に対する飽和温度の影響も小さかった。これは、高温ほど拡散係数の増加及び粘度と界面張力の低下に起因する気泡成長促進と、発泡開始圧力の若干の増加に起因する気泡成長抑制が相殺されたためであると考えられる。

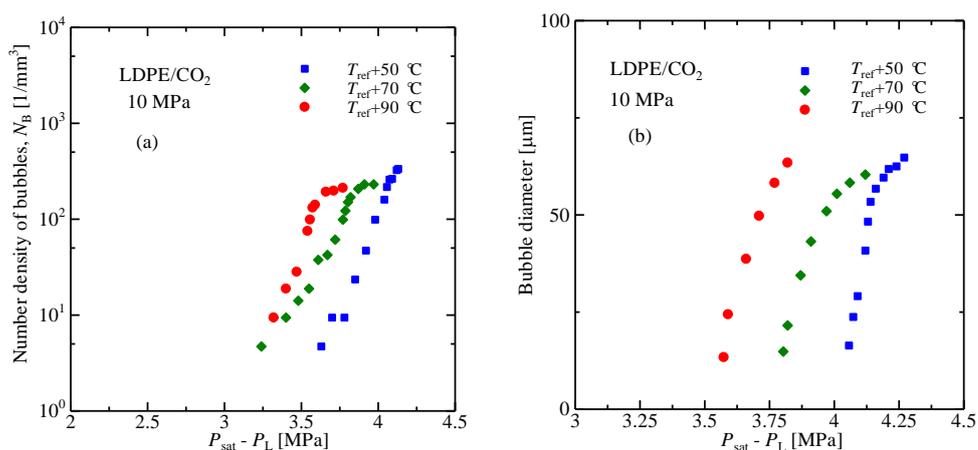


Fig. 2-4-4 Effect of saturation temperature on (a) number density of bubbles and (b) bubble diameter (LDPE/CO<sub>2</sub>, 10MPa, 0.75 MPa/s)

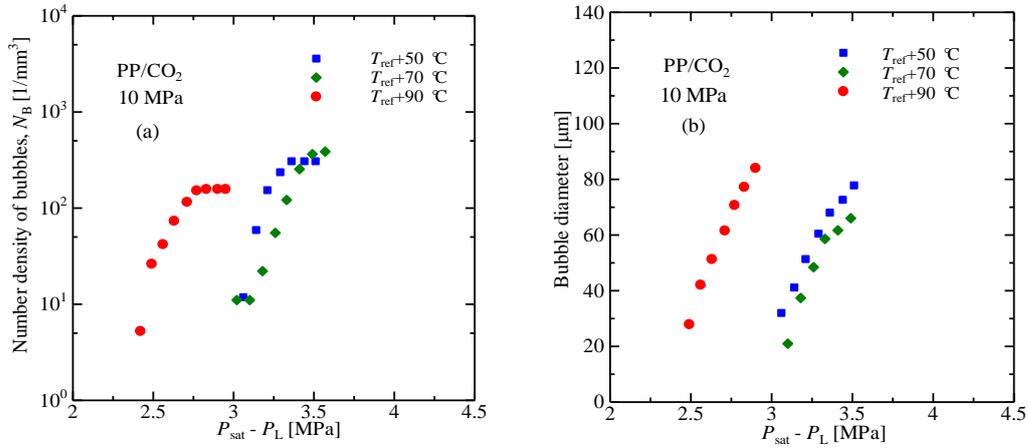


Fig. 2-4-5 Effect of saturation temperature on (a) number density of bubbles and (b) bubble diameter (PP/CO<sub>2</sub>, 10MPa, 0.75 MPa/s)

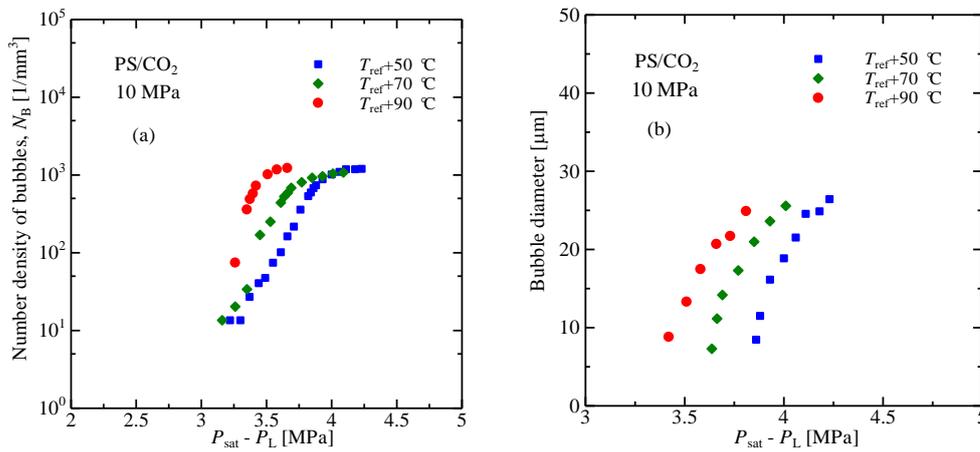


Fig. 2-4-6 Effect of saturation temperature on (a) number density of bubbles and (b) bubble diameter (PS/CO<sub>2</sub>, 10MPa, 0.75 MPa/s)

### 2-4-3 減圧速度の影響

飽和温度  $T_{\text{ref}}+50$ °Cにおける LDPE/CO<sub>2</sub>系の気泡数密度及び気泡径の減圧速度依存性を Fig. 2-4-7 に示す。Fig. 2-4-7(a)より、減圧速度が増加すると発泡開始圧力は不変であるが気泡数密度は若干増加した。また、Fig. 2-4-7(b)より、減圧速度が増加すると気泡径は小さくなった。これは、減圧速度が増加するほどガスの拡散時間の減少と気泡数密度の増加により、気泡 1 個当たりに消費するガス量が減少したためであると考えられる。

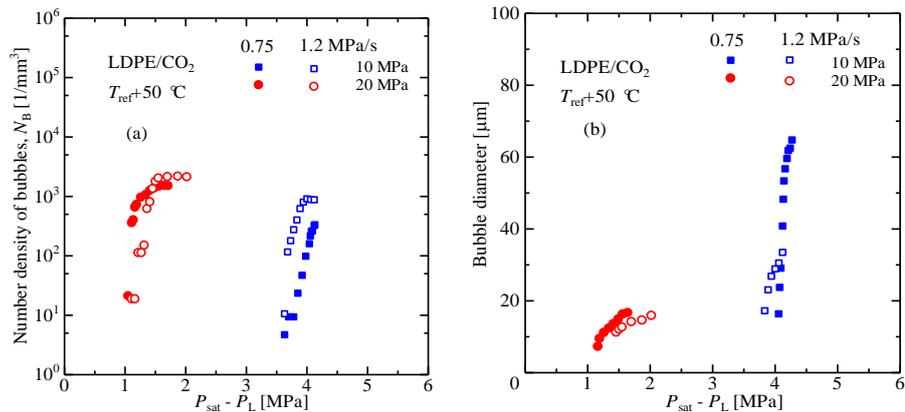


Fig. 2-4-7 Effect of pressure release rate on (a) number density of bubbles and (b) bubble diameter (LDPE/CO<sub>2</sub>, T<sub>ref</sub>+50 °C).

## 2-5 ポリマー/ガス系の種類と気泡生成・成長挙動の関係

気泡数密度及び気泡径に対するポリマー/ガス系の種類の影響を Fig. 2-5-1 に示す。ポリマー/N<sub>2</sub>系の気泡数密度及び気泡径は CO<sub>2</sub>系とほぼ同じであるが、発泡開始圧力は CO<sub>2</sub>系より 2~3 MPa 低いことが分かった。これは N<sub>2</sub>の溶解度が低く、界面張力が高いためであると考えられる。また、LDPE と PP の気泡数密度及び気泡径はほぼ同じであった。これは、LDPE と PP 対しては結晶化温度を実験の基準温度としており、ガス溶解度の違いも小さいため、ポリマーの易動性が同程度であったからであると考えられる。一方、LDPE 及び PP と比べ、PS は気泡数密度が大きく気泡径が小さくなった。これは PS ではガラス転移温度を実験の基準温度としているため、LDPE 及び PP と比べて、分子の易動性が低かったためと考えられる。即ち、PS 中のガスの拡散係数が約 1 桁低いため、気泡成長速度が小さく、かつポリマー中のガス濃度が高く維持されるため、気泡の発生が長時間維持されるからであると考えられる。

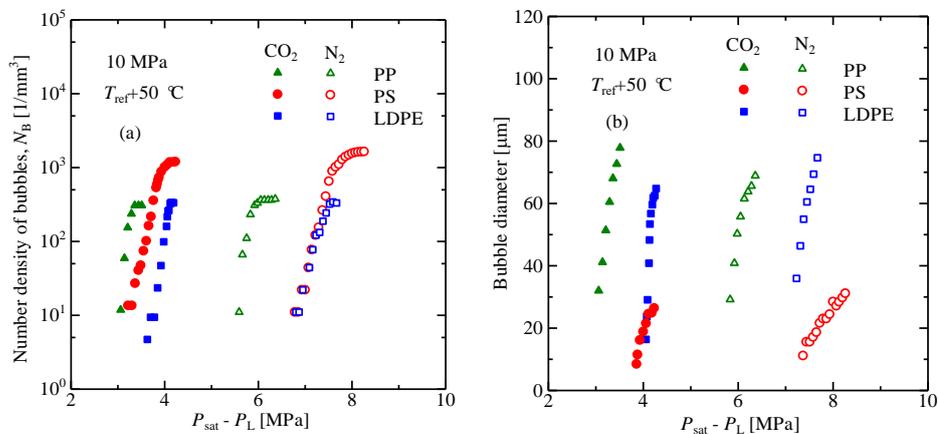


Fig. 2-5-1 Effect of polymer/gas system on (a) number density of bubbles and (b) bubble diameter (T<sub>ref</sub>+50 °C, 10MPa, 0.75 MPa/s).

## 2-6 第2章のまとめ

第2章では気泡数密度及び気泡径に対するポリマー/ガス系の種類および操作条件（飽和温度、飽和圧力及び減圧速度）の影響を検討した。

バッチプロセスによる可視化実験装置を用いて発泡実験を行った。それより得られた気泡核生成速度及び成長速度に対する操作条件とポリマー/ガス種の影響について検討した。どの系においても、飽和圧力が高くなると気泡数密度は増加し、飽和圧力と発泡開始圧力との差が小さくなった。これは、ガスの溶解量が増加しポリマーの界面張力が減少することにより、気泡生成が促進されたためであると考えられる。また、飽和圧力が高くなると気泡径は減少した。これは、飽和圧力が高いほど気泡内のガス量が増加すると考えられるが、むしろ気泡数が増加することでこのことが相殺され、さらに気泡内圧力が高くなることで気泡成長が抑制されるためであると考えられる。

飽和温度が高くなると発泡開始圧力が若干高くなった。また、気泡数密度は同程度となった。これは、ガスの溶解量の減少と界面張力の低下が、気泡生成速度に対する飽和温度の影響を相殺したためであると考えられる。同様に気泡径に対する飽和温度の影響も小さかった。これは、高温ほど拡散係数の増加及び粘度と界面張力の低下に起因する気泡成長促進と、発泡開始圧力の若干の増加に起因する気泡成長抑制が相殺されたためであると考えられる。

さらに、減圧速度が増加すると、発泡開始圧力は不変であるが気泡数密度は若干増加し、気泡径は小さくなった。これは、減圧速度が増加するほどガスの拡散時間の減少と気泡数密度の増加により、気泡1個あたりに消費するガス量が減少したためであると考えられる。

気泡数密度及び気泡径に対するポリマー/ガス種の影響を検討したところ、LDPE と PP の気泡数密度及び気泡径はほぼ同程度であることが分かった。これは、LDPE と PP 対しては結晶化温度を実験の基準温度としており、物性が類似しているためだと考える。一方、LDPE 及び PP と比べ、PS は気泡数密度が大きく気泡径が小さくなった。これは、PS 中のガスの拡散係数が約1桁低いため、気泡成長速度が小さく、かつポリマー中のガス濃度が高く維持されるため、気泡の発生が長時間維持するからであると考えられる。PS はガラス転移温度を実験の基準温度としており、LDPE 及び PP と比べて実験の基準温度がガラス転移温度により近いため、分子の易動性が低かったと考えられる。

### 第3章 発泡開始圧力に対する操作条件と物性の影響の検討及び気泡核生成速度の推算法の開発

#### 3-1 はじめに

これまでに提案された気泡核生成モデルのほとんどは Blander-Katz の古典的核生成速度式 [1,2]に基づいている。この式はポリマー単位体積、単位時間当たりには出現するクラスターの数と、そのクラスターが安定に成長に向かう確率の積で表わされている。但し、このモデルでは、実験で得られた気泡核生成速度に合わせるために 1 つあるいは複数の調整パラメータを必要とし、推算が可能な式となっていない。

気泡核生成速度の一つの尺度として考えられるのが減圧による発泡開始圧力である。本章では第 2 章で述べたポリマー/ガス系の発泡実験結果の中で、特に発泡開始圧力に対する操作条件の影響に関する考察を行う。また、発泡開始圧力の推算・相関法及び気泡核生成速度の推算法について検討する。

#### 3-2 気泡核生成速度式

発泡開始圧力を理論的に考察するために Blander and Katz が修正した均質核生成速度式 [1,2]を用いる。

$$J = cN_A \sqrt{\frac{2\gamma}{\pi m_G}} \cdot \exp\left[-\frac{16\pi\gamma^3}{3k_B T \{P_{G,cr} - P_L\}^2}\right] \quad (3-2-1)$$

$$N_B = \int_{P_{sat}}^{P_L} \left( J \frac{dt}{dP_L} \right) dP_L \quad (3-2-2)$$

ここで、 $J$  は単位時間・単位ポリマー体積あたりに発生する気泡数（気泡核生成速度）、 $N_B$  は単位ポリマー体積あたりの気泡数（気泡数密度）、 $c$  はポリマー中のガスのモル濃度、 $N_A$  はアボガドロ数、 $\gamma$  は界面張力、 $m_G$  は発泡ガスの分子質量、 $k_B$  はボルツマン定数、 $T$  は温度、 $P_{G,cr}$  は臨界気泡内圧力、 $P_L$  は雰囲気気圧力（ポリマー圧力）である。指数項の分母の圧力差  $P_{G,cr} - P_L$  が気泡核生成の推進力となる。 $P_{G,cr}$  については実測することができないため、飽和圧力  $P_{sat}$  を用いた研究が多いが、界面張力の影響のため、 $P_{G,cr}$  は飽和圧力よりかなり高いと考えられる。飽和圧力から減圧していくと  $J$  は指数関数的に増加していき、雰囲気気圧力  $P_L$  がある臨界値  $P_L^*$ （発泡開始圧力）より低くなったとき、実質的に気泡の発生が開始したとみなせる。

式(3-2-1)から分かるように、 $J$  の計算にはガスのモル濃度  $c$  と界面張力  $\gamma$  が必要である。ガス濃度の計算には Sanchez-Lacombe (S-L)状態式 [3,4]を用いた。S-L 式は次式で表される。

$$\tilde{P} = -\tilde{\rho}^2 - \tilde{T} \left\{ \ln(1 - \tilde{\rho}) + \left(1 - \frac{1}{r}\right) \tilde{\rho} \right\} \quad (3-2-3)$$

$$\tilde{T} = \frac{T}{T^*}, \quad \tilde{P} = \frac{P}{P^*}, \quad \tilde{\rho} = \frac{\rho}{\rho^*}, \quad r = \frac{MP^*}{RT^* \rho^*} \quad (3-2-4)$$

S-L 状態式により混合系の平衡計算を行うためには、純成分の特性パラメータ  $P^*$ 、 $\rho^*$  及び  $T^*$

とそれらに対する混合則が必要である。本研究で使用した特性パラメータを Table 3-2-1 に示す。

Table 3-2-1 Characteristic parameters of Sanchez-Lacombe EOS.

Substance	$P^*$ [MPa]	$\rho^*$ [kg/m <sup>3</sup> ]	$T^*$ [K]	Parameter source
N <sub>2</sub>	103.6	803.4	159	[5]
CO <sub>2</sub>	720.3	1580	$208.9+0.459T-7.56\times 10^{-4}T^2$ $T$ in K	[6]
LDPE	349.4	886.1	679	[7]
PP	300.7	885.6	690.6	[8]
PS	387	1108	739.9	[5]

S-L 状態式の混合則は次式で示される。

$$P^* = \sum_i \sum_j \phi_i \phi_j P_{ij}^* \quad (3-2-5)$$

$$P_{ij}^* = (1 - k_{ij}) (P_i^* P_j^*)^{0.5} \quad (3-2-6)$$

$$T^* = P^* \sum_i (\phi_i T_i^* / P_i^*) \quad (3-2-7)$$

$$1/r = \sum_i (\phi_i^{\circ} / r_i^{\circ}) \quad (3-2-8)$$

$$\phi_i^{\circ} = (\phi_i P_i^* / T_i^*) / \sum_j (\phi_j P_j^* / T_j^*) \quad (3-2-9)$$

$$\phi_i = (w_i / \rho_i^*) / \sum_j (w_j / \rho_j^*) \quad (3-2-10)$$

ここで、 $w_i$ は成分  $i$  の質量分率である。 $k_{ij}(=k_{ji})$ は異種分子間相互作用パラメータであり、それぞれの成分の特性圧力  $P_i^*, P_j^*$  の幾何平均と異種分子間の特性圧力  $P_{ij}^*$  のずれを補正している。 $k_{ij}$  は過去に当研究室で測定されたポリマー/ガス系の溶解度に基づいて作成された温度  $T$  [K] との相関式から算出した。Table 3-2-2 に各ポリマー/ガス系の  $k_{ij}$  の相関式を示す。

Table 3-2-2 Binary interaction parameters of S-L EOS.

System	$k_{12}$ ( $T$ in K)	Data source
LDPE / CO <sub>2</sub>	$0.359-1.200\times 10^{-3} T$	[9]
PP / CO <sub>2</sub>	$0.448-1.563\times 10^{-3} T$	[10]
PS / CO <sub>2</sub>	$0.291-0.970\times 10^{-3} T$	[11]
LDPE / N <sub>2</sub>	$0.379-4.500\times 10^{-4} T$	[12]
PP / N <sub>2</sub>	$1.136-2.000\times 10^{-3} T$	[12]
PS / N <sub>2</sub>	$0.410-5.000\times 10^{-4} T$	[13]

ポリマー/ガス系の気液平衡の場合、気相はガス成分のみが存在すると考えることができる。したがって相平衡条件は両相におけるガス成分（成分 1）の化学ポテンシャルが等しいとして表現できる。

$$\mu_{1(T,P)}^G = \mu_{1(T,P)}^P \quad (3-2-11)$$

ここで、上付きの  $G, P$  はそれぞれ気相、液相（ポリマー相）を表している。気相及び液相におけるガスの化学ポテンシャルはそれぞれ次式で表される。

$$\mu_1^G = r_1^\circ RT \left\{ -\tilde{\rho}/\tilde{T}_1 + \tilde{P}_1/(\tilde{\rho}\tilde{T}_1) + (1/\tilde{\rho} - 1)\ln(1 - \tilde{\rho}) + (1/r_1^\circ)\ln \tilde{\rho} \right\} \quad (3-2-12)$$

$$\begin{aligned} \mu_1^P = RT \left\{ \ln \phi_1 + (1 - r_1/r_2)\phi_2 + r_1^\circ \tilde{\rho} X_1 \phi_2^2 \right\} \\ + r_1^\circ RT \left\{ -\tilde{\rho}/\tilde{T}_1 + \tilde{P}_1/(\tilde{\rho}\tilde{T}_1) + (1/\tilde{\rho} - 1)\ln(1 - \tilde{\rho}) + (1/r_1^\circ)\ln \tilde{\rho} \right\} \end{aligned} \quad (3-2-13)$$

ここで、下付き 1 はガス成分、2 はポリマー成分である。  $X_1$  は  $k_{12}$  を含む唯一のパラメータであり、次式で表される。

$$X_1 = (P_1^* + P_2^* - 2P_{12}^*)/P_1^*\tilde{T}_1 \quad (3-2-14)$$

ポリマー中のガス飽和濃度は、温度および圧力を与え、繰り返し計算により式(3-2-3)及び式(3-2-11)が成立する密度及び質量分率  $w_1 (=w_{\text{gas}})$  を求めることにより次式から得られる。

$$C = \frac{w_{\text{gas}} \rho_{\text{mix}}}{M_{\text{gas}}} \quad (3-2-15)$$

ただし **S-L** 状態式により算出したポリマー密度は多少の誤差を有する。そこで **Tait** 式を使用して純ポリマーの密度を求め、**S-L** 状態式でガスの溶解による密度の変化を算出して、これらを加えることで混合物の密度を次式より算出した。

$$\rho_{\text{mix}} = \rho_{\text{polymer, Tait}} + (\rho_{\text{mix, S-L}} - \rho_{\text{polymer S-L}}) \quad (3-2-16)$$

**Tait** 式は次式で表される。

$$1/\rho_{\text{polymer, Tait}} = V(P, T) = V(0, T) \{ 1 - C \ln [ 1 + P/B(T) ] \} \quad (3-2-17)$$

ここで、 $V(P, T)$  は圧力  $P$ 、温度  $T$  におけるポリマーの比容積、 $C$  は一般的にはポリマーによらない定数で 0.089 をとる。 $V(0, T), B(T)$  はポリマーによって異なり、温度の関数である。Table 3-2-3 にそれぞれの関数を示す。

Table 3-2-3 Tait equation parameters.

Polymer	$V(0, T)$ [cm <sup>3</sup> /g] ( $t$ in °C)	$B(T)$ [MPa] ( $t$ in °C)	Parameter source
LDPE	$1.1484 \exp(6.950 \times 10^{-4} t)$	$192.9 \exp(-4.701 \times 10^{-3} t)$	[14]
PP	$1.1606 \exp(6.7 \times 10^{-4} t)$	$149.1 \exp(-4.177 \times 10^{-3} t)$	[14]
PS	$0.9287 \exp(5.131 \times 10^{-4} t)$	$216.9 \exp(-3.319 \times 10^{-3} t)$	[15]

界面張力の計算には次の Goel [16,17]の式を使用した。

$$\gamma = \gamma_{\text{polymer}} \left( \frac{\rho_{\text{mix}}}{\rho_{\text{polymer, Tait}}} \right)^4 (1 - w_{\text{gas}})^4 \quad (3-2-18)$$

純ポリマーの表面張力  $\gamma_{\text{polymer}}$ [N/m]は文献値を最小二乗法により温度  $T$  [K]の関数として表した。その関数を次に示す。Table 3-2-4 に各ポリマーの表面張力のパラメータを示す。

$$\gamma_{\text{polymer}} = A_{\gamma} T + B_{\gamma} \quad (3-2-19)$$

Table 3-2-4 Surface tension parameters of pure polymer.

Polymer	$A_{\gamma}$ [N/(m K)]	$B_{\gamma}$ [N/m]	Data source
LDPE	$-6.0000 \times 10^{-5}$	$5.1289 \times 10^{-2}$	[18]
PP	$-5.6120 \times 10^{-5}$	$4.5851 \times 10^{-2}$	
PS	$-7.7317 \times 10^{-5}$	$6.1955 \times 10^{-2}$	

混合物の密度  $\rho_{\text{mix}}$  及びガスの重量分率  $w_{\text{gas}}$  は前述の方法によって求めた。

ポリマー中のガスの溶解度を Fig. 3-2-1 に示す。CO<sub>2</sub> の溶解度は N<sub>2</sub> より 2~5 倍高いことが分かる。また、Fig. 3-2-1 (a)に示すように、飽和温度が上昇すると、ポリマー/CO<sub>2</sub>系ではガスの溶解度は減少するが、ポリマー/N<sub>2</sub>系では増加する。図 3-2-1 (b)に示すように CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> 共に、溶解度は PP > LDPE > PS の順である。

飽和状態でのポリマー/gas 系の界面張力を Fig. 3-2-2 に示す。ポリマー/N<sub>2</sub>系の界面張力は温度及び圧力の増加と共にわずかに減少する。一方、ポリマー/CO<sub>2</sub>系では、溶解度が高いため、圧力が増加すると、界面張力が大きく減少する。また、低温ほど溶解度が高いため飽和温度の影響は圧力の上昇に比べ小さくなる。二種類のガスに対して、Fig. 3-2-2 (b)に示すように界面張力は PS > LDPE > PP の順である。

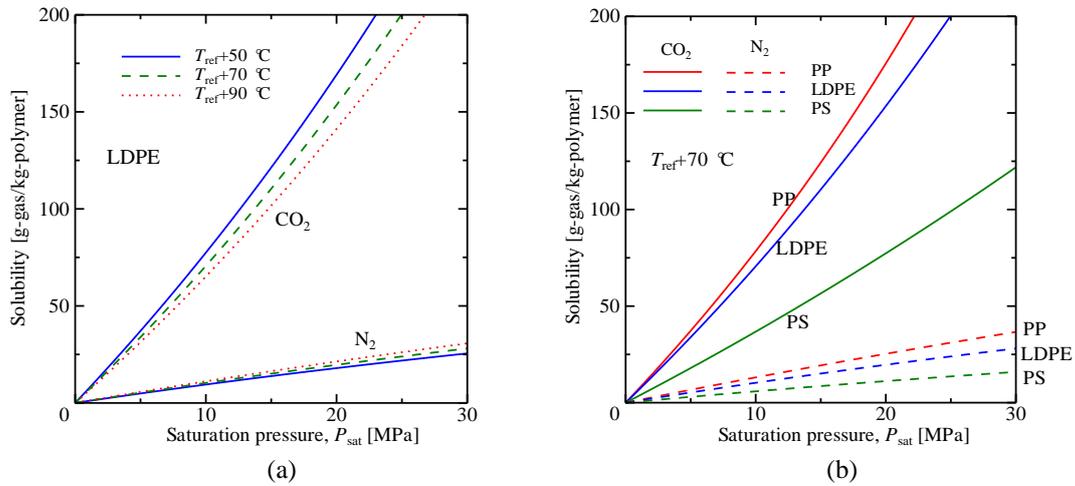


Fig. 3-2-1. Solubility of CO<sub>2</sub> and N<sub>2</sub> in polymers.

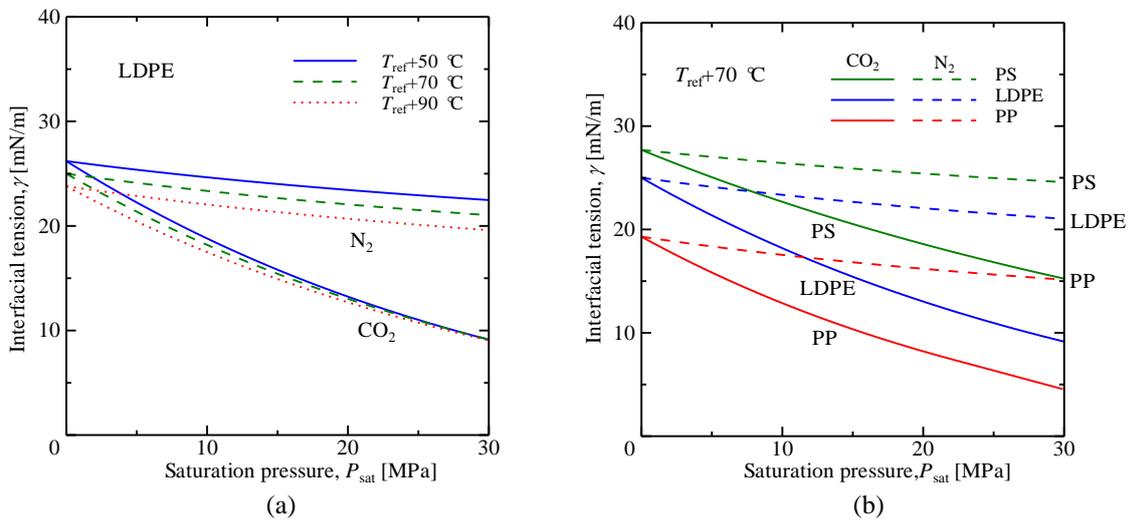


Fig. 3-2-2. Interfacial tension for polymer/gas systems in saturation state.

### 3-3 発泡開始圧力の実験結果

本研究では、第3章の Fig.3-3-2 に示すように観察した気泡数密度の10%~50%の範囲における近似直線が横軸（雰囲気圧力）と交差する点を発泡開始圧力  $P_L^*$  と定義した。そのようにして決めた発泡開始圧力と飽和圧力の差、すなわち Leung ら [19] が定義した  $\Delta P_{threshold} = P_{sat} - P_L^*$  の実験結果を Fig.3-3-1 に示す。どの系でも飽和圧力が高いほど、 $\Delta P_{threshold}$  が小さくなった。これは、Fig.3-2-1 に示すように、飽和圧力が高くなるほどポリマー中のガス溶解度が増加し、また、Fig.3-2-2 に示すように、界面張力が小さくなり、気泡核生成のエネルギー障壁が減少するためであると考えられる。一方、温度の上昇とともにポリマー/N<sub>2</sub>系のガス溶解度は増加し、界面張力は減少するため、ポリマー/N<sub>2</sub>系の  $\Delta P_{threshold}$  は減少する。しかしながら、ポリマー/CO<sub>2</sub>系では界面張力に対する温度の影響は小さいため、 $\Delta P_{threshold}$  は温度にほとんど依存しない結果となった。また、Fig. 3-3-1 に示すように、ポリマー/N<sub>2</sub>系の  $\Delta P_{threshold}$  はポリマー/CO<sub>2</sub>系より大きくなった。これは、ポリマー/N<sub>2</sub>系では、ガスの溶解度がより低く、

界面張力がより高いためであると考えられる。また、操作条件やガス種の影響に比べると  $\Delta P_{\text{threshold}}$  に対するポリマー種の影響は小さかった。

Fig. 3-3-2 に LDPE/N<sub>2</sub>系と PS/N<sub>2</sub>系の  $\Delta P_{\text{threshold}}$  に対する減圧速度の影響を示す。この図より、同じ飽和条件で減圧速度を 0.75 MPa/s から 1.6 MPa/s まで増加しても、 $\Delta P_{\text{threshold}}$  はほとんど変化しないことが分かった。以上述べた  $\Delta P_{\text{threshold}}$  に対する操作条件の影響の傾向は、Leung ら [19]が調べた PS / CO<sub>2</sub>系のそれと同一であった。

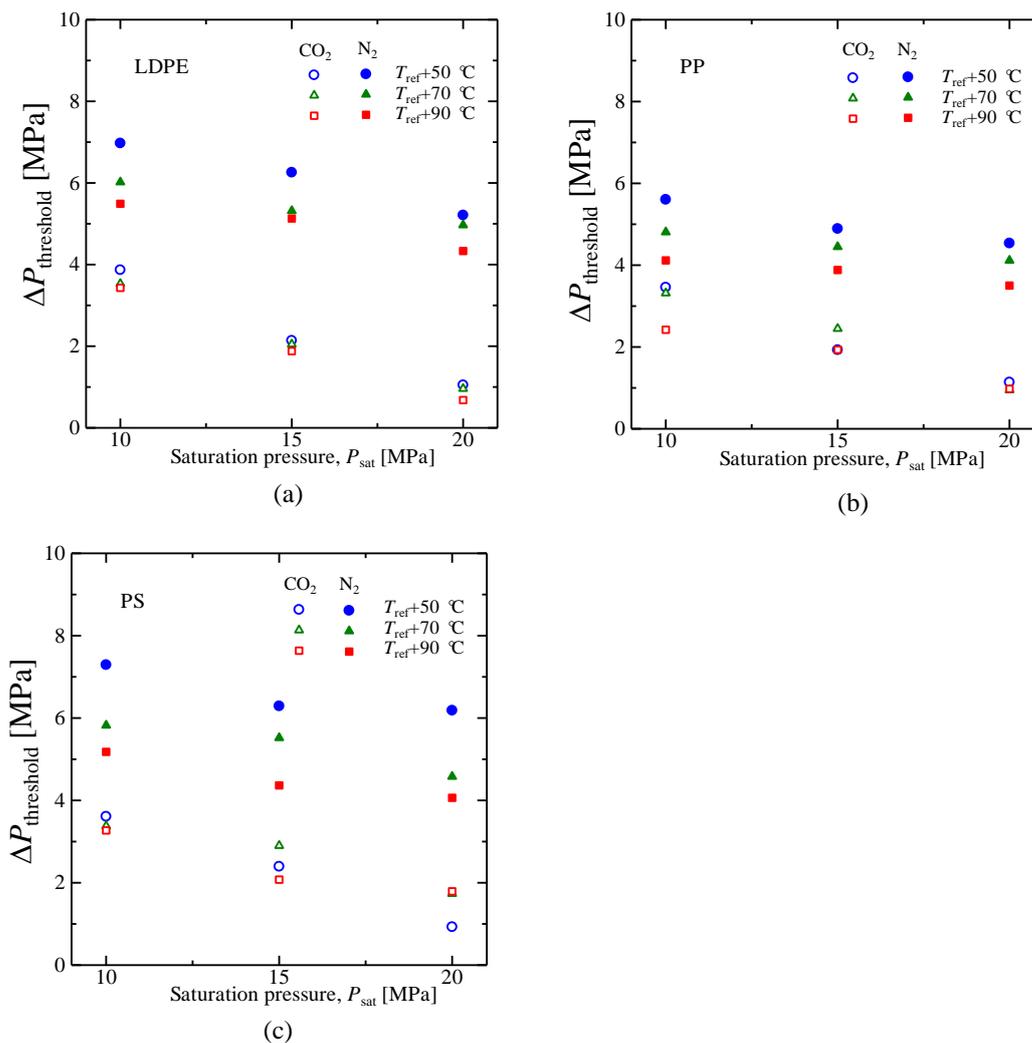


Fig. 3-3-1. Effect of the saturation pressure and temperature on the pressure drop thresholds ( $\Delta P_{\text{threshold}}$ ) for (a) LDPE, (b) PP, and (c) PS using CO<sub>2</sub> and N<sub>2</sub> as foaming gases.

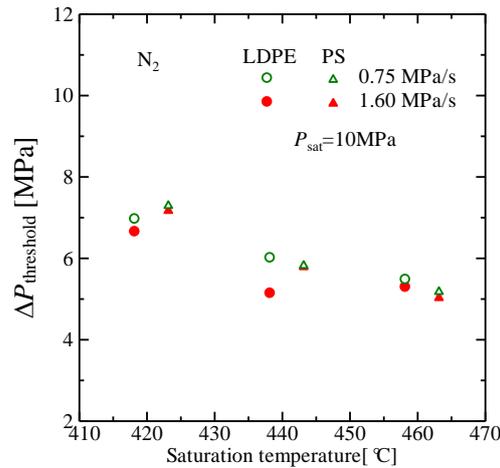


Fig. 3-3-2. Effect of the pressure release rate on the pressure drop thresholds,  $\Delta P_{\text{threshold}}$ , for PS/ $N_2$  and LDPE/ $N_2$  systems at 10 MPa.

### 3-4 発泡開始圧力の推算・相関法の検討

Blander-Katz 式より、 $\Delta P_{\text{threshold}}$  は溶解度、界面張力及び温度に影響されると考えられる。そこで、実験結果を基に、 $\Delta P_{\text{threshold}}$  とガス溶解度、界面張力及び温度の関係を検討した。その一部を Fig. 3-4-1 に示す。Fig. 3-4-1 (a)に示すように、 $\Delta P_{\text{threshold}}$  はガス溶解度が増加すると共に、減少することが分かった。しかしながら、特に  $CO_2$  系において温度の違いによるバラツキがあった。このバラツキは Fig. 3-4-1(b)のように、横軸に温度のべき乗をかけるだけでは除去できなかった。一方、Fig. 3-4-1(c)に示すように、ポリマーごとにガス飽和溶解時の界面張力に対して直線関係が見られた。このことより  $\Delta P_{\text{threshold}}$  は界面張力に支配されていると言える。しかしながら、ポリマー種によって異なる直線となることは、このことと矛盾している。即ち、温度、圧力、ガス種の影響が  $\Delta P_{\text{threshold}}$  と界面張力の両方に同じように現れた結果、Fig. 3-4-1(c)に示すような直線関係がポリマー種ごとに得られたものと思われる。但し、この直線関係は  $\Delta P_{\text{threshold}}$  を推算する有力な方法であると考えられるため、以下のように相関式を作成した。これより発泡開始圧力は、ポリマーごとにガス飽和溶解時の界面張力を使って、平均誤差 0.3 MPa で算出することが可能となった。

LDPE/gas systems;

$$\Delta P_{\text{threshold}} = P_{\text{sat}} - P_L^* = 0.475\gamma - 5.202 \quad (3-4-1)$$

PP/gas systems;

$$\Delta P_{\text{threshold}} = P_{\text{sat}} - P_L^* = 0.379\gamma - 1.877 \quad (3-4-2)$$

PS/gas systems;

$$\Delta P_{\text{threshold}} = P_{\text{sat}} - P_L^* = 0.549\gamma - 8.759 \quad (3-4-3)$$

ここで、圧力は MPa、界面張力は mN/m の単位である。なお、Fig. 3-4-1(d)のように横軸を  $\gamma(P_{\text{sat}})/\gamma_{\text{polymer}}$  とした場合にも  $\Delta P_{\text{threshold}}$  を一本の線では表わすことができなかった。

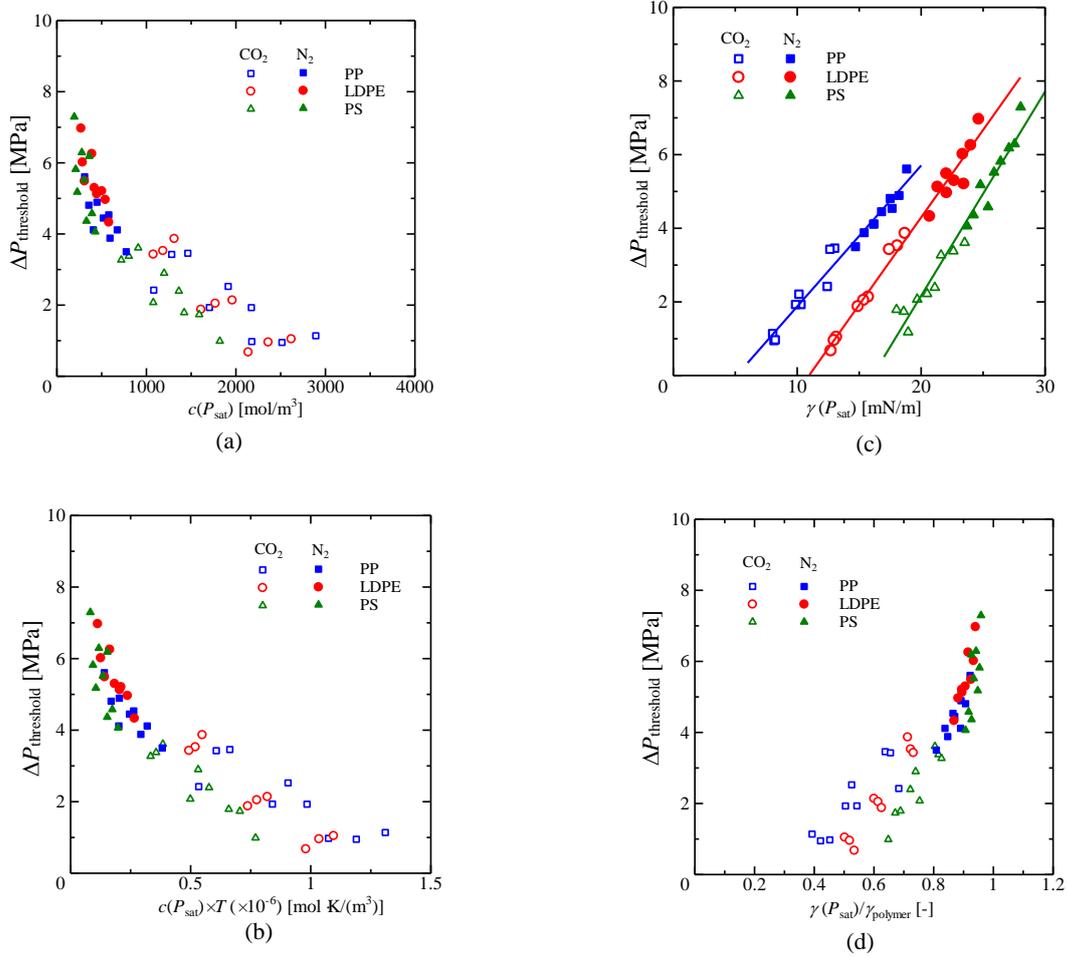


Fig. 3-4-1 Relationship between the  $\Delta P_{\text{threshold}}$  and the solubility, interfacial tension and temperature.

### 3-5 気泡生成速度の推算

気泡生成速度を Blander-Katz 式によって表現するために、式中の臨界気泡内圧力  $P_{G,cr}$  をフィッティングパラメータとして気泡数密度の実験値を相関した。例として、Fig. 3-5-1 に LDPE/CO<sub>2</sub> と PS/N<sub>2</sub> 系の実験結果及び相関結果を示す。 $P_{G,cr}$  をフィッティングパラメータとして実験条件ごとに決定することで図の破線のように初期の気泡数密度及び発泡開始のタイミングを良好に表現することができた。なお、この計算では気泡の発生・成長によってポリマー中のガスが消費されることを考慮していないため、気泡数密度は無限に増加する。この点を改善するためには気泡生成と気泡成長を同時に計算することで、すでに発生した気泡が次の気泡発生に及ぼす影響を表現する必要があり、その計算については 5 章で述べる。

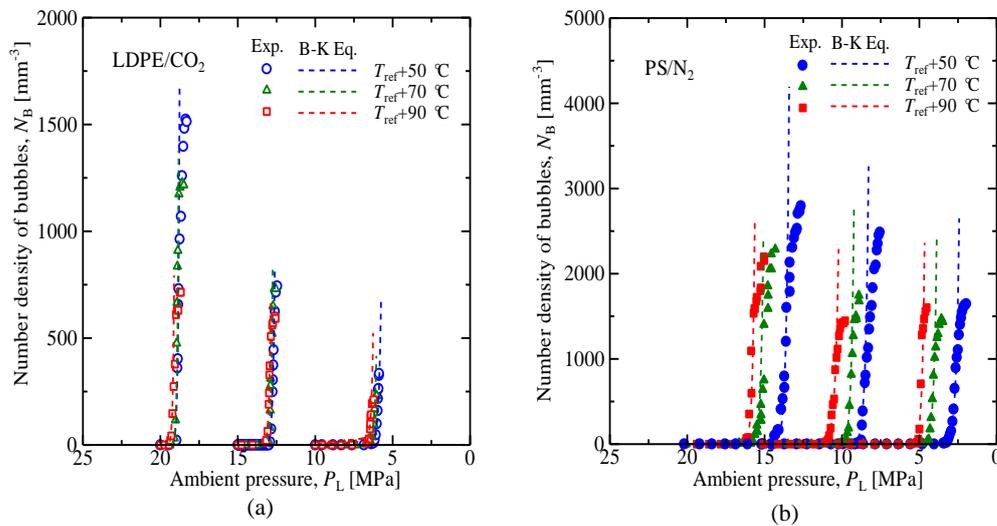


Fig. 3-5-1 Correlation results for the number density of bubbles in (a) LDPE/CO<sub>2</sub> and (b) PS/N<sub>2</sub> systems.

実験条件ごとに決定した臨界気泡内圧力と発泡開始圧力の差  $P_{G,cr} - P_L^*$  を Fig. 3-5-2 に示す。 $P_{G,cr} - P_L^*$  は 5~33MPa と極めて大きいことが分かる。これは後述のように臨界気泡径が nm オーダーであるからである。また、 $P_{G,cr} - P_L^*$  に対する操作条件およびポリマー/ガス種の影響は Fig.3-3-1 に示した  $\Delta P_{threshold}$  に対するそれと同様であった。即ち、これらの影響は界面張力の値によって説明することができ、次式の Laplace の式から分かるように、界面張力が大きい条件ほど  $P_{G,cr} - P_L^*$  が大きいと言える。但し、厳密には  $R_{cr}^*$  に対する操作条件およびポリマー/ガス種の影響も一緒に考量する必要がある。

$$P_{G,cr} - P_L^* = \frac{2\gamma}{R_{cr}^*} \quad (3-5-1)$$

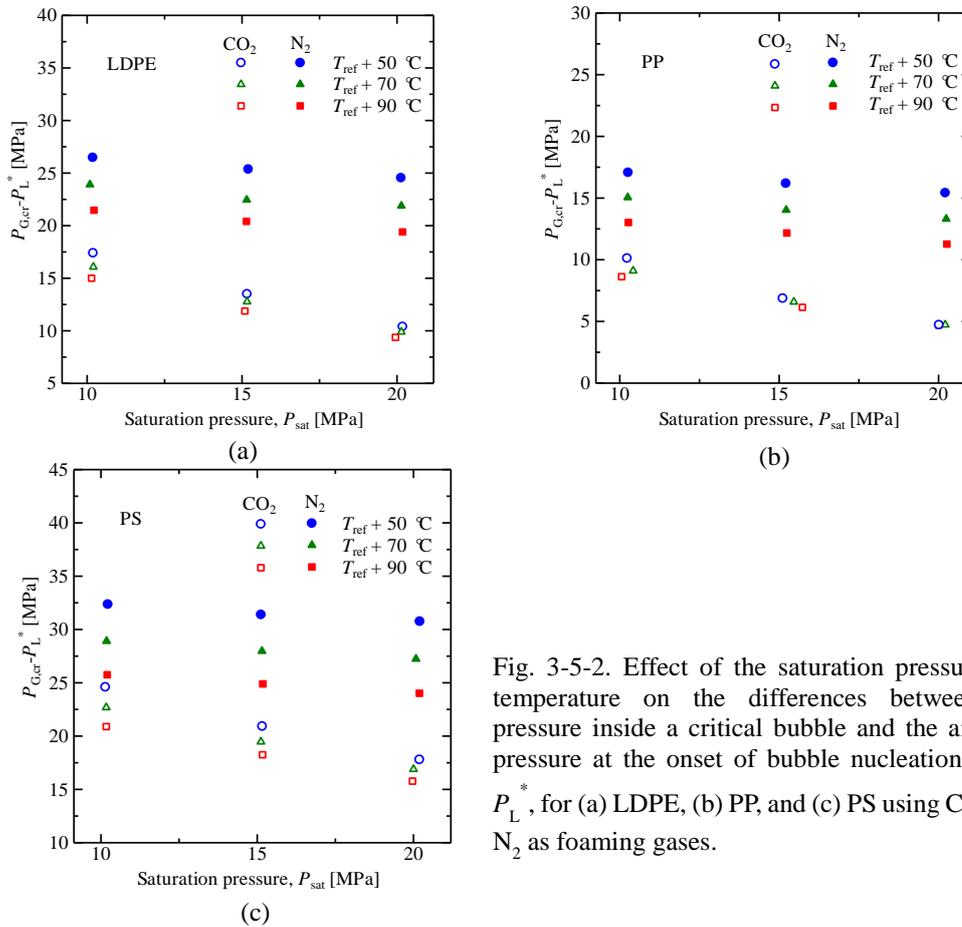


Fig. 3-5-2. Effect of the saturation pressure and temperature on the differences between the pressure inside a critical bubble and the ambient pressure at the onset of bubble nucleation,  $P_{G,cr} - P_L^*$ , for (a) LDPE, (b) PP, and (c) PS using  $CO_2$  and  $N_2$  as foaming gases.

一方、 $P_{G,cr} - P_L^*$ と $\gamma$ はBlander-Katz式の指数項の内部に現れる。そこで、その関数形に従って $(P_{G,cr} - P_L^*)^2 \times T$ と $\gamma^3$ の関係を検討した結果をFig. 3-5-3に示す。図に示すように、操作条件およびガスポリマー種によらず1本の直線関係が得られた。この直線関係は次の式で表現される。

$$\frac{\gamma^3}{(P_{G,cr} - P_L^*)^2 T} = 0.0503 \quad (3-5-2)$$

ここで、 $P_{G,cr} - P_L^*$ 、 $T$ 及び $\gamma$ の単位はそれぞれMPa, K, mN/mである。また、このことより、Blander-Katz式の指数項の内部は $-62 \pm 2$ でほぼ一定値となることが分かった。この時、指数項は $1.6 \times 10^{-28} \sim 8.8 \times 10^{-27}$ の値となり、発泡開始時においてクラスターが成長に向かう確率は極めて小さいことが分かる。

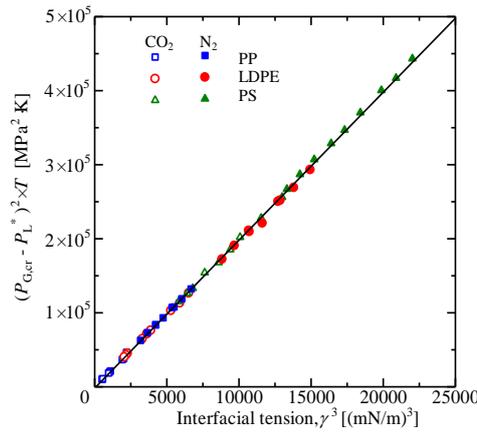


Fig. 3-5-3 Relationship between  $(P_{G,cr} - P_L^*)^2 \times T$  and  $\gamma^3$ .

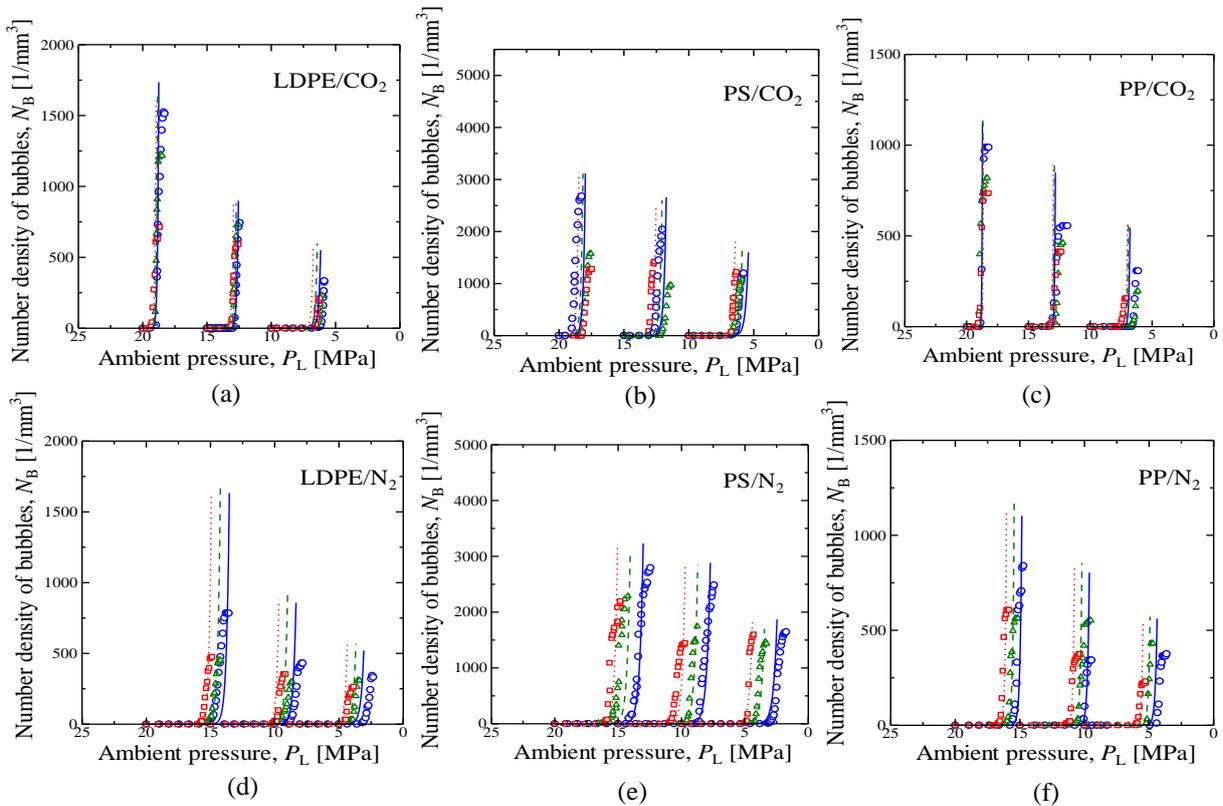


Fig. 3-5-4. Comparison of experimental and estimated results for the number density of bubbles for (a) LDPE/CO<sub>2</sub>, (b) PS/CO<sub>2</sub>, (c) PP/CO<sub>2</sub>, (d) LDPE/N<sub>2</sub>, (e) PS/N<sub>2</sub>, and (f) PP/N<sub>2</sub> systems. Plots are experiments and lines are estimated results by the Blander-Katz equation as well as Eqs. (4-4-1) to (4-5-1) at saturation temperature of  $T_{ref} + 50$  °C (circle, solid line),  $T_{ref} + 70$  °C (triangle, dashed line) and  $T_{ref} + 90$  °C (rectangle, dotted line).

式(3-5-2)と先ほどの発泡開始圧力の推算式(3-4-1)~ (3-4-3)を組み合わせると、臨界気泡内圧力  $P_{G,cr}$  を推算することができ、Blander-Katz 式(3-2-1)と (3-2-2)を用いて、気泡核生成速度及び気泡数密度を推算することが可能となる。Fig. 3-5-4 に気泡数密度の推算結果と実験結

果の比較を示す。発泡初期の気泡数密度を良好に推算することができた。

### 3-6 臨界気泡径

臨界気泡径  $R_{cr}^*$  は安定して成長に向かう最小気泡半径である。本研究では、まず各実験結果より決定した  $P_{G,cr}$  と  $P_L^*$  を用いて Laplace 式より発泡開始時の臨界気泡径  $R_{cr}^*$  を算出した。

$$P_{G,cr} - P_L^* = \frac{2\gamma}{R_{cr}^*} \quad (3-6-1)$$

全てのポリマー/ガス系の  $R_{cr}^*$  と飽和状態における界面張力  $\gamma$  との関係を図 3-6-1 に示す。Fig. 3-6-1(a) に示すように、 $R_{cr}^*$  は約 1.7~3.5nm の範囲であり、 $\gamma$  の低下と共に低下した。一方、式(3-5-2)と Laplace 式を組み合わせると  $R_{cr}^*$  は  $(T/\gamma)^{0.5}$  と式(3-6-2)のような比例関係があることが分かる。Fig. 3-6-1 に  $R_{cr}^*$  と  $(T/\gamma)^{0.5}$  の関係を示す。実線は式(3-6-2)より算出した結果である。

$$R_{cr}^* = 0.449 \sqrt{\frac{T}{\gamma}} \quad (3-6-2)$$

ここで、臨界気泡径は nm、温度は K、界面張力は mN/m の単位である。

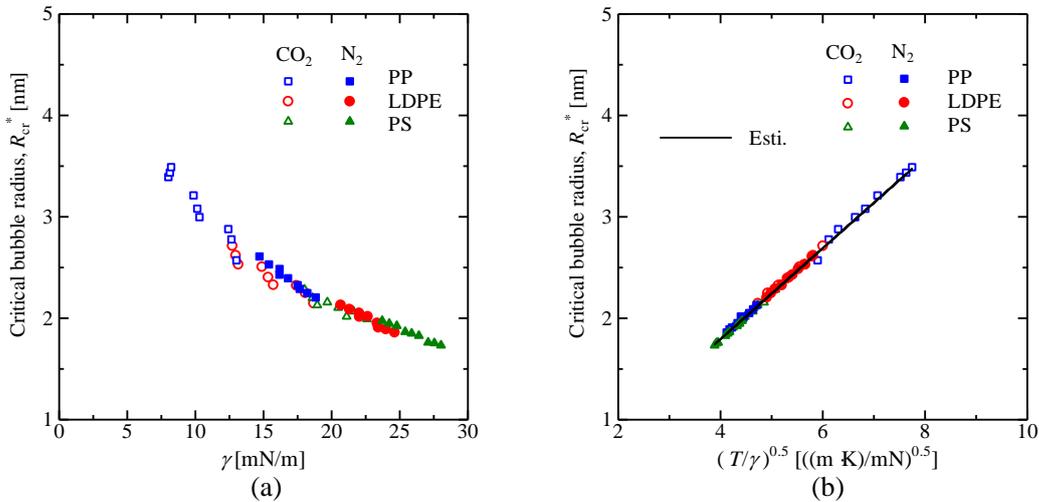


Fig. 3-6-1. The relationship of critical bubble radius,  $R_{cr}^*$ , and  $(T/\gamma)^{0.5}$ . Plots are experimental results and the solid line denotes the estimated results by Eq. (3-6-2).

### 3-7 第3章のまとめ

第3章では実験結果より発泡開始圧力に対するポリマー/ガス系の種類及び操作条件の影響を検討し、発泡開始圧力及び気泡核生成速度の推算法を開発した。

飽和圧力と発泡開始圧力の差  $\Delta P_{threshold}$  は、飽和圧力の増加とともに減少した。ポリマー/ $N_2$ 系では温度が上昇すると  $\Delta P_{threshold}$  が減少するが、ポリマー/ $CO_2$ 系では  $\Delta P_{threshold}$  に対する温度の影響はほとんど見られなかった。また、ポリマー/ $CO_2$ 系の  $\Delta P_{threshold}$  はポリマー/ $N_2$ 系より

低かった。これは、ポリマー/CO<sub>2</sub>系ではガス溶解度が高いため界面張力 $\gamma$ が低下し、気泡核生成のエネルギー障壁が低下することによると考えられる。これらの実験結果に基づいて、 $\Delta P_{\text{threshold}}$  はガスの種類によらず、ポリマー種ごとに界面張力の線形関数として相関できた。また、臨界気泡内圧力  $P_{G,cr}$  を調整パラメータとして、Blander-Katz 式によって気泡数密度の各実験結果を相関したところ、実験結果を良好に表現できた。さらに、 $P_{G,cr}$  と  $\gamma$  の関係を調べたところ、 $(P_{G,cr} - P_L^*)^2 \times T$  はポリマー/ガス系によらず、 $\gamma^3$  に比例した。このことより、気泡核生成開始時には Blander-Katz 式の指数項の内部は-62 でほぼ一定の値であることが示された。Blander-Katz 式及び  $P_{G,cr}$  と  $P_L^*$  の相関式によって雰囲気圧力の低下に伴う気泡核生成速度の変化を定量的に推算することができた。さらに、Laplace 式を用いると、気泡核生成開始時の臨界気泡径  $R_{cr}^*$  は 1.7~3.5 nm の範囲であり、 $(T/\gamma)^{0.5}$  に対して直線的に増加する結果となった。

### 第3章 参考文献

- [1] M. Blander, J. L. Katz, The thermodynamics of cluster formation in nucleation theory, J. statistical physics 4 (1972) 55-59.
- [2] M. Blander, J. L. Katz, Bubble nucleation in liquids, AIChE J., 21 (1975) 833-848.
- [3] I. C. Sanchez, R. H. Lacombe, Elementary molecular theory of classical fluids - pure fluids, J. Physical Chemistry 80 (1976) 2352-2362.
- [4] I. C. Sanchez, R. H. Lacombe, Statistical thermodynamics of polymer - solutions, Macromolecules 11 (1978) 1145-1156.
- [5] N. -H. Wang, S. Ishida, S. Takishima and H. Masuoka, Sorption measurement of nitrogen in polystyrene at high pressure and its correlation by a modified dual-sorption model (in Japanese, with English summary). Kagaku Kogaku Ronbunshu, 18(1992) 226-232.
- [6] N. -H. Wang, K.Hattori, S. Takishima, H. Masuoka, Measurement and prediction of vapor-liquid equilibrium ratio for solutes at infinite dilution in CO<sub>2</sub>+poly(vinyl acetate) system at high pressures (in Japanese, with English summary). Kagaku Kogaku Ron-bunshu, 17(1991) 1138-1145.
- [7] P. A. Rodgers, Pressure-volume-temperature relationship for polymeric liquids: A review of equations of state and their characteristic parameters for 56 polymers, J. Applied polymer science, 48(1993) 1061-1080.
- [8] Y. sato, M. Yurugi, T. Yamabiki, S. Takishima, H. Masuoka, Solubility of propylene in semicrystalline polypropylene, J. Applied Polymer Science 79(2001)1134-1143.
- [9] N. Sumoto, Solubility and diffusion coefficient of carbon dioxide in polymers under high pressures and temperatures (in Japanese). B. Eng. Thesis, Hiroshima University, Higash Hiroshima, Japan, 1999.
- [10] M. Sorakubo, Solubility and diffusion coefficient of carbon dioxide in polymers under high pressures and temperatures (in Japanese). M. Eng. Thesis, Higash Hiroshima University, Hiroshima,

Japan, 2000.

- [11] Y. Sato, T. Takikawa, S. Takishima, H. Masuoka, Solubilities and diffusion coefficients of carbon dioxide in poly(vinyl acetate) and polystyrene, *J. supercritical fluids* 19(2001) 187-198
- [12] Y. Sato, K. Fujiwara, T. Takikawa, Sumarno, S. Takishima, H. Masuoka, Solubilities and diffusion coefficients of carbon dioxide and nitrogen in polypropylene, high-density polyethylene, and polystyrene under high pressures and temperatures, *Fluid Phase Equilibria* 162 (1999) 261-276.
- [13] K. Fujiwara, Solubility and diffusion coefficient of gas in polymers under high pressures and temperatures (in Japanese). M. Eng. Thesis, Hiroshima University, Higash Hiroshima, Japan, 1997.
- [14] P. Zoller, Pressure-volume-temperature relationships of solid and molten polypropylene and poly(butene-1), *J. Applied Polymer Science* 23(1979) 1057-1061.
- [15] A. Quach, R. Simha, Pressure-volume-temperature properties and transitions of amorphous polymers; Polystyrene and poly(orthomethylstyrene), *J. Applied Physics* 42 (1971) 4592-4606.
- [16] S. K. Goel, E. J. Beckman, Generation of microcellular polymeric foams using supercritical carbon dioxide. I: Effect of pressure and temperature on nucleation, *Polymer engineering and science* 34 (1994) 1137-1147.
- [17] S. K. Goel, E. J. Beckman, Generation of microcellular polymeric foams using supercritical carbon dioxide. II: Cell growth and skin formation, *Polymer Engineering and Science* 34 (1994) 1148-1156.
- [18] J. Brandrup, E.H. Immergut, E.A. Grulke, *Polymer Handbook*, Fourth edition, 1999, VI521-VI541.
- [19] S. N. Leung, A. Wong, C. B. Park, Q. Guo, Strategies to estimate the pressure drop threshold of nucleation for polystyrene foam with carbon dioxide, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 48 (2009) 1921-1927

## 第4章 気泡核生成・成長の連立シミュレーションによる操作条件及び物性の影響の検討

### 4-1 はじめに

発泡体構造はポリマーとガス混合系の物性及び操作条件に大きく影響されるが、未だ不明な点が多く、これらの関係を明確にする必要がある。しかしながら、発泡構造に関係する溶解度、拡散係数、粘度及び界面張力などの物性は操作条件のみならずポリマーとガスの種類、ポリマーの分子構造、分子量、分子量分布などによっても左右され、実験のみでその関係を解析するためには膨大な数の実験が必要である。また、これらの物性の変化は相互に関連しているため、特定の物性だけの影響を解析する実験を行うことも困難である。したがって、短時間で発泡体構造と物性及び操作条件の関係を明確にするためには、発泡過程のシミュレーションが必要となる。

本章では、気泡核生成速度の低下を効果的に表現することができた Shafi [1-3]らのモデルに基づき、気泡周囲の濃度境界層が重なることを考慮・修正して、気泡の連続的な生成と成長の連立モデルを作成する。そのうち、4-2 節では本研究で提案する気泡核生成・成長の連立モデルについて、4-3 節ではシミュレーションに必要な諸物性値の計算について、4-4 節ではシミュレーションフローについて、4-5 節では各モデルのシミュレーション結果の比較について、4-6 節ではシミュレーション結果と実験結果の比較について、4-7 節では物性値の影響に関するシミュレーション結果について述べる。

なお、ポリマー/N<sub>2</sub>系に対しては一部の物性値が報告されていないため、シミュレーションはポリマー/CO<sub>2</sub>系のみで行った。

### 4-2 気泡核生成・成長連立モデル

#### 4-2-1 本モデルの概要

本研究では、Shafi [1-3]らのモデルに基づいて、複数気泡の核生成・成長を同時に扱うモデルを採用した。Fig. 4-2-1 にモデルの概略図を示す。まず、飽和圧力  $P_{\text{sat}}$  でガスを飽和溶解したポリマーを考える。時刻  $t=0$  で一定の減圧速度で雰囲気気圧力  $P_L$  を低下させていく。その際、一定の時間間隔  $\Delta t_N$  ごとに各雰囲気気圧力に応じて気泡核の生成数を計算する。また、同時に生成した気泡は同じ成長速度で成長すると仮定して、 $\Delta t_N$  間における気泡径の変化を計算する。時刻  $t'$  に生成した気泡の時刻  $t$  での気泡半径を  $R(t', t)$  で表している。これらの気泡核生成及び成長の計算を  $\Delta t_N$  間隔で繰り返す。

気泡周囲のガス濃度分布の概略図を Fig. 4-2-2 に示す。気泡の発生によって気泡周囲には Fig. 4-2-2(a)に示すような濃度境界層が形成されると考えられる。ここで  $c_0$  は最高濃度であり、発泡初期の段階では飽和溶解濃度  $c_{\text{sat}}$  と等しい。 $c_R$  は気泡界面のガス濃度、 $\delta$  は濃度境界層の厚さを表わす。気泡周囲のガス濃度の低下は気泡核生成速度の低下を引き起こす。それを表現するため、Fig. 4-2-2 (a)に示すように、Shafi らは influence volume の概念を導入した。ここで、influence volume は気泡表面位置  $R$  と気泡核生成速度の閾値を与えるガス濃度

$c_s$  に等しい半径方向の位置  $S$  との間のポリマー体積と定義される。influence volume 内のガス濃度は気泡核生成可能なガス濃度  $c_s$  より小さいため、新たな気泡は influence volume 以外の領域 (“non-influence volume”) でしか生成できない。本研究では、この influence volume の概念を導入し、かつ  $c_s$  から  $c_0$  までの平均濃度  $\bar{c}_{NIV}$  を用いて気泡核生成速度を計算する。

時間の経過と共に、濃度境界層に存在する溶解ガスは気泡内に拡散して気泡を成長させ、濃度境界層の厚み  $\delta$  を増加させる。発泡プロセスの初期では、気泡数密度及び気泡半径が小さいため、各気泡周囲の濃度境界層は他の気泡のそれと離れており、Fig. 4-2-2 (a) のように単独で考えることができる。しかしながら、発泡プロセスの中期では気泡の核生成・成長が進むにつれ、Fig. 4-2-2 (b) に示すように、隣接する気泡の濃度境界層が接触し、重なる。その結果、濃度分布が図(a)の場合から変化し、これによって気泡核生成速度及び成長速度が影響を受けると考えられる。このような濃度境界層が重なる現象はこれまでのモデルでは考慮されていなかった。本研究では、ポリマー体積及びガス量の有限性を考慮して、重なった濃度境界層の厚み  $\delta$  と最高濃度  $c_0$  を決定する。この方法によって飽和濃度  $c_{sat}$  の領域が消失するため、ガス濃度分布及び気泡核生成速度をより正確に表現できると考えられる。さらに時間が経過するとポリマー中のガス濃度が低下するために、Fig. 4-2-2 (c) に示すように influence volume がポリマー体積全体を満たし、この時点で気泡核生成が停止する。ただし、気泡成長はこれ以降も進む。

なお、本研究では Fig. 4-2-2 に示すように濃度境界層が重ならない段階を“初期(first stage)”, 濃度境界層が重なってから influence volume の分率が 1 になるまでの段階を“中期(mid stage)”, それ以降を“後期(final stage)”と呼ぶことにする。

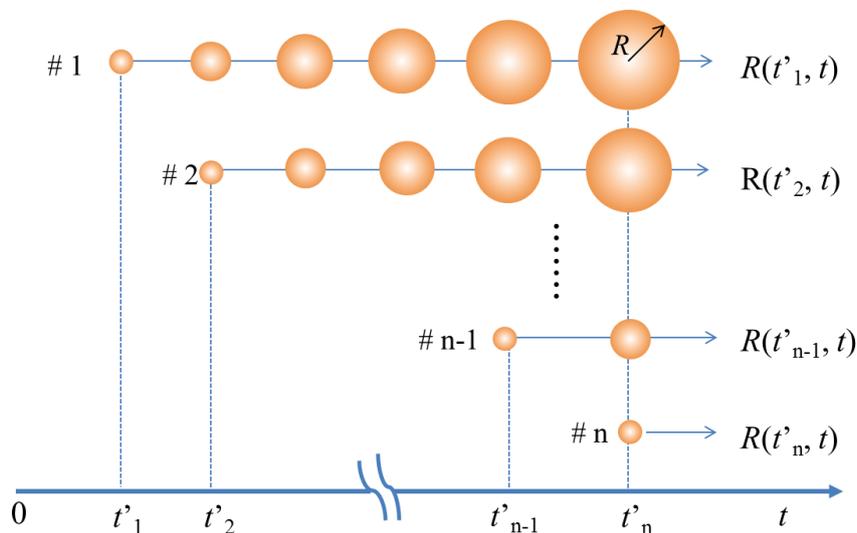


Fig. 4-2-1 Simultaneous simulation of nucleation and growth of bubbles.

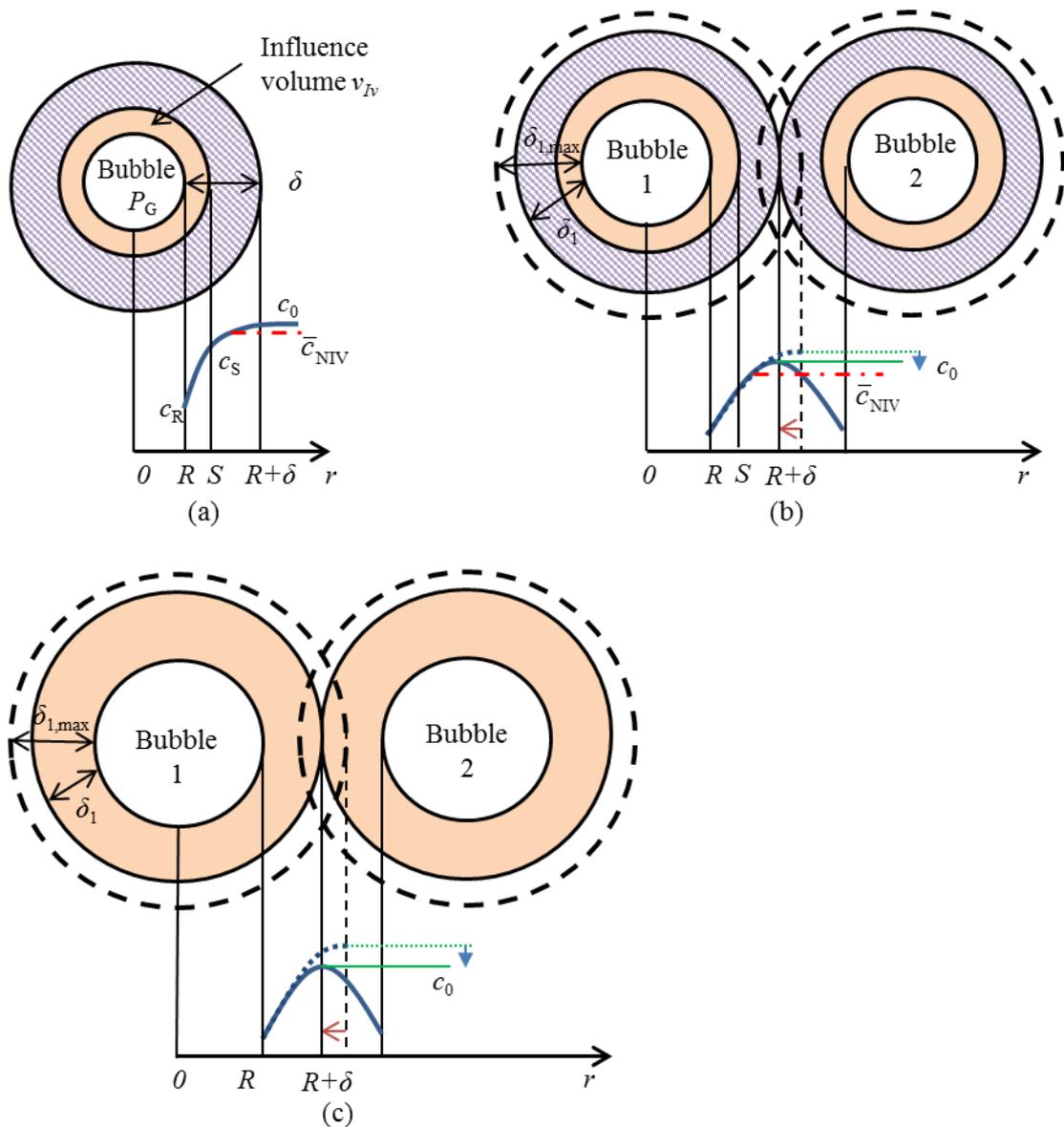


Fig. 4-2-2 Schematic of the concentration boundary layers and the influence volume: (a) first stage; (b) mid stage; (c) final stage.

#### 4-2-2 気泡核生成速度式

気泡核生成速度は Blander and Katz が修正した均質核生成モデル [4,5]に基づいて次式で表現した。

$$J = \bar{c}_{NIV} N_A \sqrt{\frac{2\gamma}{\pi m_G}} \cdot \exp\left[-\frac{16\pi\gamma^3}{3k_B T \{P_{G,cr} - P_L\}^2}\right] \quad (4-2-1)$$

ここで、 $J$ は単位時間、influence volume を除く単位ポリマー体積あたりに発生する気泡数

(気泡核生成速度) ,  $\bar{c}^{\text{NIV}}$  は non-influence volume 領域の平均ガス濃度,  $N_A$  はアボガドロ数,  $\gamma$  は界面張力,  $m_G$  は発泡ガスの分子質量,  $k_B$  はボルツマン定数,  $T$  は温度,  $P_{G,\text{cr}}$  は臨界気泡内圧,  $P_L$  は雰囲気圧力である。本研究では,  $P_{G,\text{cr}}$  は第 3 章において発泡開始圧力の検討により得られた式(3-4-1)~式(3-4-3)及び式(3-5-2)より推算する方法、及び気泡数密度の実験値を相関する方法の二つの方法で求めた。

#### 4-2-3 気泡成長速度式

気泡成長過程を表現する微分方程式の作成において、以下の仮定を行った。

- ① 核生成及び成長プロセス中、気泡は球対称である。
- ② 熱効果は無視できる程度であり、気泡核生成及び成長プロセスは等温である。
- ③ 気泡内のガスの  $P$ - $V$ - $T$  関係は Peng-Robinson 状態式 [6] で表現される。
- ④ ポリマー中のガスの拡散係数  $D$  と界面張力  $\gamma$  は一定である。
- ⑤ ポリマーはニュートン流体、すなわち、ポリマーの粘度  $\eta$  は一定である。
- ⑥ 重力の効果は無視できる。

以上の仮定によって、気泡成長モデルは以下の 3 つの基本方程式から構成される。

(a) 気泡界面の運動方程式

$$\frac{dR}{dt} = \frac{\{P_G - P_L\}R}{4\eta} - \frac{\gamma}{2\eta} \quad (4-2-2)$$

(b) 気泡内ガスの物質収支式

$$\frac{d}{dt} \left[ \frac{4\pi P_G R^3}{3 ZRT} \right] = 4\pi R^2 D \frac{\partial c}{\partial r} \Big|_{r=R} \quad (4-2-3)$$

(c) 気泡界面近傍でのガスの拡散方程式

$$\frac{\partial c}{\partial t} + \frac{(dR/dt)R^2}{r^2} \frac{\partial c}{\partial r} = \frac{D}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left[ r^2 \frac{\partial c}{\partial r} \right] \quad (4-2-4)$$

ここで  $t$  は時間,  $r$  は気泡の半径方向の位置,  $P_G$  は気泡内圧力,  $\mathfrak{R}$  は気体定数,  $Z$  は Peng-Robinson 状態式より算出される気泡内ガスの圧縮係数を表す。式(4-2-4)を解くためには積分法あるいは有限差分法が用いられる。有限差分法は、積分法より精度が良いと考えられるが、気泡核生成・成長連立計算において、非常に大きな計算量と時間を必要とする。従って、本研究では、積分法を採用し、以下に示す Payvar [7] が提案した濃度プロファイルの関数式を用いた。この関数式は式(4-2-4)の近似解の一つである。

$$\frac{c_0 - c}{c_0 - c_r} = \frac{R}{r} \left( 1 - \frac{r - R}{\delta} \right)^2 \quad (4-2-5)$$

ここで、濃度境界層の厚み  $\delta$  は式(4-2-6)に示すガス量の保存式より算出した。

$$\int_{R(t',t)}^{R(t',t)+\delta(t',t)} 4\pi r^2 [c_{\text{sat}} - c(r,t',t)] dr = \frac{4\pi}{3} \frac{P_G(t',t)R(t',t)^3}{Z(t',t)\mathfrak{RT}} \quad (4-2-6)$$

なお、 $t'$ は気泡の発生時刻であり、同一の時刻に発生した気泡は同一の濃度分布を持ち、同一の速度で成長すると仮定している。

式(4-2-5)を用いると、式(4-2-2)と式(4-2-3)はそれぞれ以下のように表現できる。式(4-2-8)の導出の詳細については APPENDIX-A に述べる。

$$\frac{dR(t',t)}{dt} = \frac{\{P_G(t',t) - P_L(t)\}R(t',t)}{4\eta} - \frac{\gamma}{2\eta} \quad (4-2-7)$$

$$\begin{aligned} \frac{dP_G(t',t)}{dt} = & 3DZ(t',t)\mathfrak{RT}\{c_0(t) - c_R(t',t)\} \frac{1}{R(t',t)} \times \left\{ \frac{1}{R(t',t)} + \frac{2}{\delta(t',t)} \right\} \\ & - 3 \frac{P_G(t',t)}{R(t',t)} \frac{dR}{dt} + \frac{P_G(t',t)}{Z(t',t)} \frac{dZ(t',t)}{dt} \end{aligned} \quad (4-2-8)$$

また、式(4-2-8)中の圧縮係数の時間微分はPeng-Robinson状態式 [6]より次式で表わされる。

$$\frac{dZ(t',t)}{dt} = \frac{1}{\mathfrak{RT}} \left( V_m(t',t) + P_G(t',t) \frac{dV_m}{dP_G} \right) \frac{dP_G(t',t)}{dt} \quad (4-2-9)$$

$$\frac{dV_m}{dP_G} = \left\{ - \frac{\mathfrak{RT}}{(V_m(t',t) - b)^2} + \frac{2a(V_m(t',t) + b)}{[V_m(t',t)(V_m(t',t) + b) + b(V_m(t',t) - b)]^2} \right\}^{-1} \quad (4-2-10)$$

ここで、 $V_m$ はガスのもル体積、 $a$ と $b$ はPeng-Robinson状態式のパラメータである。式(4-2-7)~式(4-2-9)を連立して、Runge-Kutta-Gill法により数値的に各気泡について $R$ 、 $P_G$ 、 $Z$ の経時変化を計算した。

気泡内圧力及び気泡半径の初期条件は次のように表現した。

$$P_{G,0} = \bar{c}_{\text{NIV}} / k_H \quad (4-2-11)$$

$$R_0 = \alpha \times R_{\text{cr}} = \alpha \times \frac{2\gamma}{P_{G,0} - P_L} \quad (4-2-12)$$

ここで、 $k_H$ はヘンリー一定数である。 $R_{\text{cr}}$ は臨界気泡半径であり、Laplace 式より算出する。しかしながら、初期気泡径が $R_{\text{cr}}$ に等しいと式(4-2-7)の成長速度が0とり、かつ、 $P_{G,0}$ が飽和圧力 $P_{\text{sat}}$ よりも高くなって、気泡界面におけるガス濃度 $c_R$ が飽和濃度 $c_{\text{sat}}$ を超えてしまう場合が多いため、 $\alpha \times R_{\text{cr}}$ を初期気泡径 $R_0$ とした。 $\alpha$ は定数であり、本研究ではほとんどの場合2を用いた。また気泡内圧力と気泡界面ガス濃度の間に平衡関係が成立していると考え、次式より $c_R(t',t)$ を求めた。

$$c_R(t',t) = \frac{P_G(t',t)}{k_H} \quad (4-2-13)$$

#### 4-2-4 Influence volume モデル

本研究では 4-2-1 節で述べたように Influence volume の概念を採用した。ここで、減圧開始からの合計の気泡数密度が 5 個/mm<sup>3</sup> となるときの気泡核生成速度を気泡核生成速度の閾値  $J_{\text{threshold}}$  と定義した。気泡核生成の閾値となるガス濃度  $c_S$ 、気泡の中心から濃度  $c_S$  となる場所までの距離  $S$ 、各気泡の Influence volume の体積  $v_{\text{IV}}$ 、及び Influence volume の体積分率  $\phi_{\text{IV}}$  を以下の式よりそれぞれ求めた。

$$J_{\text{threshold}} = c_S(t) N_A \sqrt{\frac{2\gamma}{\pi m_G}} \cdot \exp \left[ -\frac{16\pi\gamma^3}{3k_B T \{P_{G,\text{cr}} - P_L(t)\}^2} \right] \quad (4-2-14)$$

$$\frac{c_0 - c_S(t)}{c_0 - c_R(t',t)} = \frac{R(t',t)}{S(t',t)} \left( 1 - \frac{S(t',t) - R(t',t)}{\delta(t',t)} \right)^2 \quad (4-2-15)$$

$$v_{\text{IV}}(t',t) = \frac{4\pi}{3} \{S(t',t)^3 - R(t',t)^3\} \quad (4-2-16)$$

$$\phi_{\text{IV}}(t) = \frac{\int_0^t v_{\text{IV}}(t',t) J(t') (1 - \phi_{\text{IV}}(t')) V_0 dt'}{V_0} \quad (4-2-17)$$

ここで、 $V_0$  は未発泡ポリマーの体積である。

シミュレーションでは、気泡核生成速度  $J$  が閾値  $J_{\text{threshold}}$  より大きくなったときから、気泡数密度及び気泡成長の計算を開始した。気泡数密度  $N_B$  は、以下の式より計算した。

$$N_B(t) = \frac{\int_0^t J(t') (1 - \phi_{\text{IV}}(t')) V_0 dt'}{V_0 + \int_0^t \frac{4\pi}{3} R(t',t)^3 J(t') (1 - \phi_{\text{IV}}(t')) V_0 dt'} \quad (4-2-18)$$

ここで、 $N_B$  は発泡ポリマーの単位体積当たりの気泡数を表しており、実験で求めた気泡数密度と同じ定義である。

式 (4-2-1) に示すように、気泡核生成速度の計算には non-influence volume 中の平均ガス濃度  $\bar{c}_{\text{NIV}}$  を用いている。 $\bar{c}_{\text{NIV}}$  はガスの物質収支より以下の式を用いて求めた。

$$\begin{aligned} \bar{c}_{\text{NIV}}(t) (1 - \phi_{\text{IV}}(t)) V_0 &= c_{\text{sat}} V_0 - \int_0^t \left( \frac{4\pi}{3} \frac{P_G(t',t) R(t',t)^3}{Z(t',t) \mathfrak{R}_g T} \right) J(t') (1 - \phi_{\text{IV}}(t')) V_0 dt' \\ &\quad - \int_0^t \left( \int_R^S 4\pi r^2 c(r,t',t) dr \right) J(t') (1 - \phi_{\text{IV}}(t')) V_0 dt' \end{aligned} \quad (4-2-19)$$

なお、本研究では気泡界面の界面張力  $\gamma$  をガス濃度の関数として扱った。気泡核生成速度の計算、即ち式(4-2-1)と式(4-2-14)中の  $\gamma$  はガス濃度を non-influence volume 中の平均ガス濃度  $\bar{c}_{\text{NIV}}$  として計算した。一方、気泡成長速度、即ち式(4-2-7)及び式(4-2-12)中の  $\gamma$  はガス濃度を次式のポリマー全体中の平均ガス濃度  $\bar{c}$  として計算した。

$$\bar{c}(t)V_0 = c_{\text{sat}}V_0 - \int_0^t \left( \frac{4\pi}{3} \frac{P_G(t',t)R(t',t)^3}{Z(t',t)\mathcal{R}_g T} \right) J(t')(1-\phi_{\text{IV}}(t'))V_0 dt' \quad (4-2-20)$$

#### 4-2-5 濃度境界層の重なりモデル

発泡プロセスの“中期”以降では、濃度境界層は、Fig. 4-2-2 (b),(c)に示すように隣接気泡同士で重なっている。この場合には、濃度境界層の厚み $\delta$ と最大ガス濃度 $c_0$ は濃度境界層が重なっていないと考える場合に比べて減少する。実際には、各気泡の $\delta$ と $c_0$ は隣接気泡の半径と気泡の分布状態に応じて異なると考えられる。しかしながら、それらを厳密に表現するのは不可能なため、本研究では溶解ガス量およびポリマー体積の保存のみを考慮して、濃度境界層が重なった場合の濃度プロファイルを簡単な方法により算出した。その際に用いた仮定を以下に示す。

- ① 濃度境界層の総体積 $V_\delta$ がポリマー体積 $V_0$ を超えると、全ての気泡において濃度境界層の重なりが始まる。
- ② 濃度プロファイルは球対称である。
- ③ すべての濃度プロファイルに対して、最大濃度 $c_0$ は同じ値である。
- ④ 同時に生成した気泡の濃度境界層の厚み $\delta$ は同じである。

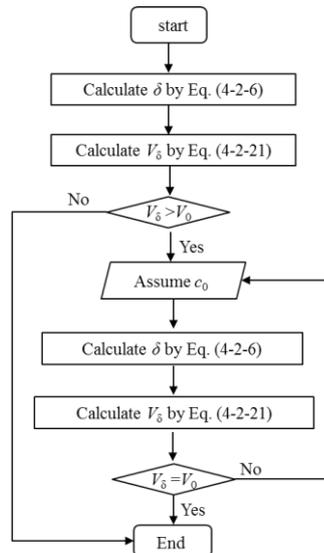


Fig. 4-2-3 Flowchart of the calculation of  $c_0$  and  $\delta$ .

Fig. 4-2-3に $\delta$ と $c_0$ の計算手順を示す。まず、濃度境界層が重なっていないとして $c_0=c_{\text{sat}}$ とし、式(4-2-6)より各気泡に対して $\delta$ を計算する。次に式(4-2-21)より濃度境界層の全体積 $V_\delta$ を計算し、これが $V_0$ を超えたかどうかを判断する。 $V_\delta$ が $V_0$ を超えている場合は $c_0$ を仮定し、式(4-2-6)より各気泡の $\delta$ を計算し、さらに、式(4-2-21)より $V_\delta$ を計算する。 $c_0$ を変えて $V_\delta = V_0$ が成立するまで、この計算を繰り返す。

$$V_\delta = \int_0^t \frac{4\pi}{3} \left\{ (R(t',t) + \delta(t',t))^3 - R(t',t)^3 \right\} J(t')(1-\phi_{\text{IV}}(t'))V_0 dt' \quad (4-2-21)$$

### 4-3 諸物性値の計算

#### 4-3-1 ガス溶解度

ポリマー中のガス溶解度は当研究室において磁気浮遊天秤で測定し、これを Henry 則によって表現した。溶解度の測定装置、測定・解析法の詳細は文献[8-11]に記載されている。Henry 則は次式で表わされる。

$$c = \frac{P}{k_H} = \frac{\rho_{\text{polymer}}}{V_{\text{m, gas}}^0 k_P} P \quad (4-3-1)$$

ここで  $P$  [MPa] は圧力、 $k_H$  [ $\text{m}^3\text{-polymer}\cdot\text{Pa}/\text{mol}\text{-gas}$ ] と  $k_P$  [ $\text{kg}\text{-polymer}\cdot\text{Pa}/\text{m}^3(\text{STP})\text{-gas}$ ] は Henry 定数、 $V_{\text{m, gas}}^0$  [ $\text{m}^3(\text{STP})\text{-gas}/\text{mol}\text{-gas}$ ] は標準状態でのガスのモル容積、 $\rho_{\text{polymer}}$  [ $\text{kg}\text{-polymer}/\text{m}^3\text{-polymer}$ ] は純ポリマーの密度である。 $\rho_{\text{polymer}}$  は第 3 章で述べた Tait 式より算出した。Henry 定数の逆数 ( $1/k_P$ ) は、溶質(ガス)の対臨界温度の逆数の 2 乗 ( $T_c/T$ )<sup>2</sup> に比例することが知られている。そこで、各ポリマー/ $\text{CO}_2$  系の Henry 定数は当研究室の溶解度の実験結果に基づいて、次式のように相関した。

$$\ln(1/k_P) = A_k + B_k (T_c/T)^2 \quad (4-3-2)$$

Table 4-3-1 に各ポリマー/ $\text{CO}_2$  系の  $A_k$  と  $B_k$  を示す。

Table 4-3-1 Henry's law constant parameters

System	$A_k$ [-]	$B_k$ [-]	Data source
LDPE/ $\text{CO}_2$	7.20	1.884	[8]
PP/ $\text{CO}_2$	6.66	3.706	[9]
PS/ $\text{CO}_2$	6.29	2.537	[10]

溶解度の計算結果を Fig. 4-3-1 に示す。図に示すように、圧力の上昇と共に溶解度が増加し、飽和温度が上昇すると溶解度は減少する。また  $\text{CO}_2$  のポリマー中の溶解度は  $\text{PP} > \text{LDPE} > \text{PS}$  の順に大きい。

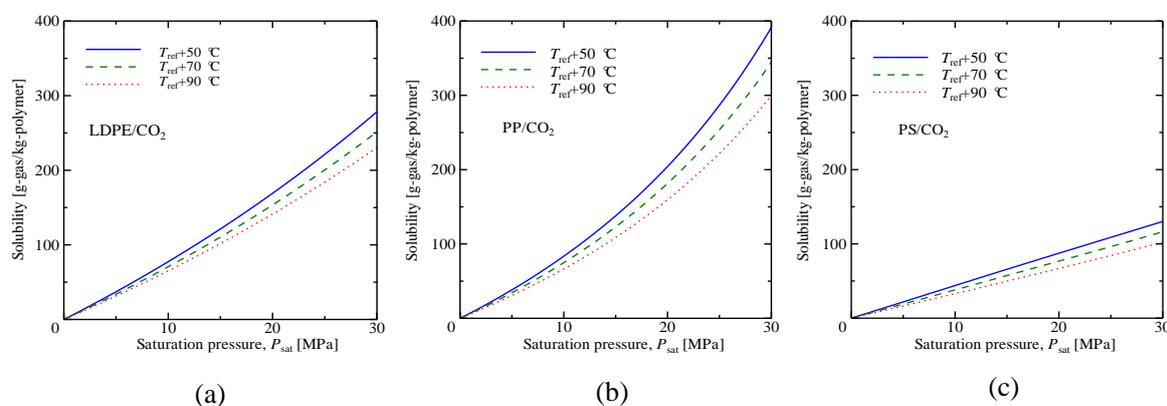


Fig. 4-3-1 Solubility of  $\text{CO}_2$  in polymers

### 4-3-2 拡散係数

拡散係数は、磁気浮遊天秤を用いたガス溶解度の測定において溶解量の経時変化を Fick の拡散方程式で相関することによって決定した[8-11]。ポリマー/CO<sub>2</sub>系の拡散係数は温度及びガス濃度または圧力に依存することが知られている。しかしながら高温下では濃度依存性は小さいため、実験値より次のように温度の一次関数として算出した。

$$D = A_D T - B_D \quad (4-3-3)$$

Table 4-3-2 に各ポリマー/CO<sub>2</sub>系の  $A_D$  と  $B_D$  を示す。

Table 4-3-2 Diffusion coefficient parameters

System	$A_D$ [m <sup>2</sup> /(s·K)]	$B_D$ [m <sup>2</sup> /s]	Data source
LDPE /CO <sub>2</sub>	$1.029 \times 10^{-10}$	$4.303 \times 10^{-8}$	[8]
PP/CO <sub>2</sub>	$1.140 \times 10^{-10}$	$4.648 \times 10^{-8}$	[9]
PS /CO <sub>2</sub>	$1.128 \times 10^{-11}$	$4.330 \times 10^{-9}$	[10]

各ポリマー中のガスの拡散係数を Fig. 4-3-2 に示す。飽和温度が上昇すると、CO<sub>2</sub>の拡散係数は増加する。また、CO<sub>2</sub>の拡散係数は PP>LDPE>PS の順に大きい。

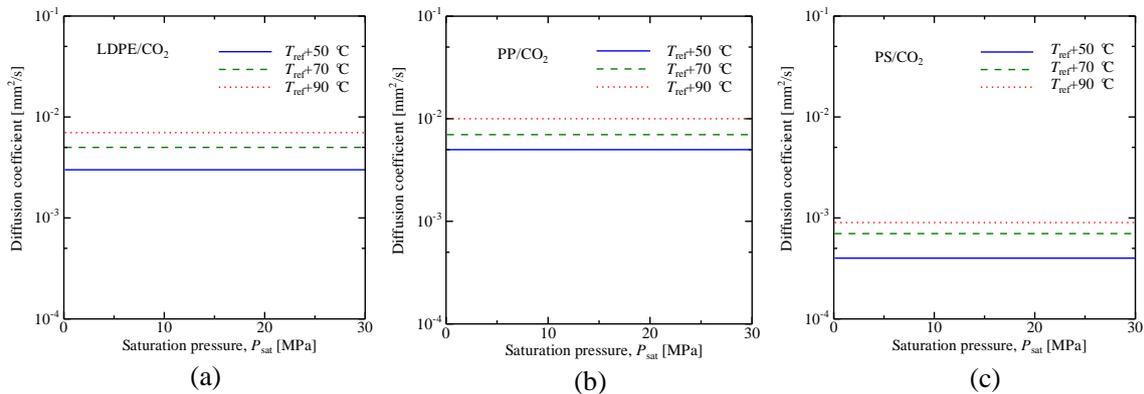


Fig. 4-3-2 Diffusion coefficient of CO<sub>2</sub> in polymers.

### 4-3-3 界面張力

界面張力の計算には次の Goel の式 [12,13]を使用した。

$$\gamma = \gamma_{\text{polymer}} \left( \frac{\rho_{\text{mix}}}{\rho_{\text{polymer}}} \right)^4 (1 - w_{\text{gas}})^4 \quad (4-3-4)$$

純ポリマーの界面張力  $\gamma_{\text{polymer}}$  [N/m]は文献値のデータを最小二乗法により温度  $T$  [K]の関数として次式で表した。Table 4-3-3 にそれぞれのポリマーのパラメータを示す。

$$\gamma_{\text{polymer}} = A_\gamma T + B_\gamma \quad (4-3-5)$$

混合物の密度  $\rho_{\text{mix}}$  は 4-2 節で述べたように Tait 式と S-L 状態式によって求めた。また、ガスの質量分率  $w_{\text{gas}}$  はガス濃度  $c$  より次式で求めた。

$$w_{\text{gas}} = \frac{cM_{\text{gas}}}{\rho_{\text{mix}}} \quad (4-3-6)$$

Table 4-3-3 Surface tension parameters of pure polymers.

Polymer	$A_\gamma$ [N/(m K)]	$B_\gamma$ [N/m]	Data source
PP	$-5.61 \times 10^{-5}$	$4.59 \times 10^{-2}$	[14]
LDPE	$-6.00 \times 10^{-5}$	$5.13 \times 10^{-2}$	
PS	$-7.73 \times 10^{-5}$	$6.20 \times 10^{-2}$	

Fig. 4-3-3 に飽和溶解時の界面張力の計算結果を示す。図に示すように、圧力が増加すると  $\text{CO}_2$  溶解度が増加するため界面張力が大きく減少するが、低温ほど溶解度が高いため飽和温度の影響は圧力の上昇につれて次第に小さくなる。また、界面張力は  $\text{PS} > \text{LDPE} > \text{PP}$  の順に大きい。

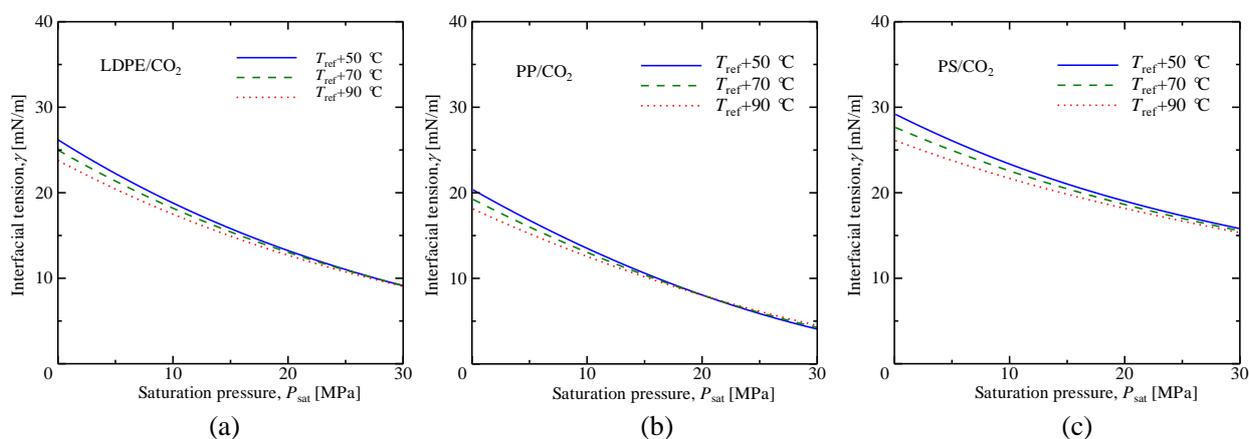


Fig. 4-3-3 Interfacial tension for polymer/gas systems

#### 4-3-4 粘度

気泡界面の運動方程式(4-2-7)中の粘度  $\eta$  には 2 軸伸長粘度を使用するべきであると考えられる。しかしながら、ポリマー/ $\text{CO}_2$  系の 2 軸伸長粘度に関しては測定値が皆無であるため、本研究ではせん断粘度を代用した。推算には次式の Cross-Carreau-Yasuda 式を用いた [15]。

$$\eta = \frac{\eta_0}{\left(1 + \left(\frac{\eta_0 \dot{\gamma}}{\tau}\right)^a\right)^{\frac{1-n}{a}}} \quad (4-3-7)$$

上式において、 $a, n, \tau$ は粘度のせん断速度依存性を表す物質固有のパラメータであり、 $\dot{\gamma}$ はせん断速度である。 $\dot{\gamma}$ は  $1 \text{ s}^{-1}$  とした。 $\eta_0$ はゼロせん断粘度であり、温度、圧力、ガス濃度の関数として次式で求めた。

$$\eta_0 = A_\eta \exp \left[ \frac{\beta}{T - T_r} + C_\eta (P - P_0) + \varphi w_{\text{gas}} \right] \quad (4-3-8)$$

ここで、 $A_\eta, \beta, C_\eta, \varphi$ は定数、 $T_r$ は基準温度、 $P$ は圧力(雰囲気圧力  $P_L$ )、 $P_0$ は基準圧力(大気圧  $0.1 \text{ MPa}$ )である。 $w_{\text{gas}}$ はポリマー全体でのガスの平均濃度  $\bar{C}$  より式(4-3-6)を用いて計算した。シミュレーションに使用した粘度式のパラメータを Table 4-3-4 に示す。

Table 4-3-4 Parameters of viscosity equations

System	$\tau$ [Pa]	$a$ [-]	$n$ [-]	$A_\eta$ [Pa·s]	$\beta$ [K]	$C_\eta$ [1/MPa]	$\varphi$ [-]	$T_r$ [K]
LDPE/CO <sub>2</sub>	6301	1.061	0.4389	1722.3	106.7	0.01663	-16.7	368.15
PP/CO <sub>2</sub>	10350	0.668	0.1125	260.1	227.2	0.03049	-37.28	392.1
PS/CO <sub>2</sub>	16060	1.047	0.2725	71.43	595.8	0.04518	-19.44	368.9

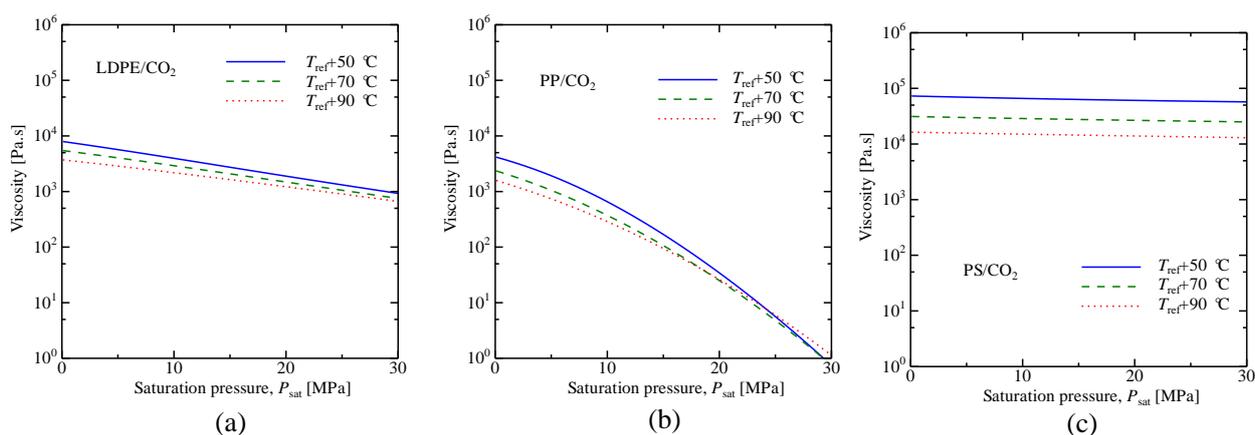


Fig. 4-3-4 viscosity of polymer/CO<sub>2</sub> systems.

飽和溶解時の粘度の計算結果を Fig. 4-3-4 に示す。飽和温度が上昇すると粘度は低下する。また、飽和圧力が上昇すると、ガス濃度が増加するため粘度は低下する。粘度の大きさは  $\text{PS} > \text{LDPE} > \text{PP}$  の順であり、特に  $\text{PS}$  はガス溶解度が他のポリマーに比べて低いため、圧力上昇に伴う粘度低下も小さい。

#### 4-4 シミュレーションフロー

以下に気泡核発生と気泡成長の連立シミュレーションの計算手順を示す。また、そのフローチャートを Fig. 4-4-1 に示す。

- ① 各操作条件を入力する。
- ② 4-3 節に示した方法で飽和溶解時の各物性値を計算する。
- ③ 時刻  $t$  を 0 とする(減圧開始)。

- ④ 時刻  $t$  を更新する。(時間刻み  $\Delta t_N$ )
- ⑤ 時刻  $t$  に対応する雰囲気気圧  $P_L(t)$  を計算する。
- ⑥ 4-2-5 節で述べた方法により最大ガス濃度  $c_0(t)$  及び各気泡の濃度境界層の厚み  $\delta(t', t)$  を計算する。
- ⑦ 式(4-2-14) ~ 式(4-2-17)より、Influence volume の体積分率  $\phi_V(t)$  を計算する。
- ⑧ 式(4-2-19)と式(4-2-20)より、平均濃度  $\bar{c}_{NIV}(t)$  と  $\bar{c}(t)$  を計算して、各平均濃度に対応する粘度  $\eta(t)$  及び界面張力  $\gamma(t)$  を計算する。
- ⑨ 式(4-2-1)より、気泡核生成速度  $J(t)$  を計算する。
- ⑩ 式(4-2-18)より、気泡数密度  $N_B(t)$  を計算する。
- ⑪ 式(4-2-11)と式(4-2-12)より初期気泡内圧力  $P_{G,0}(t')$  及び初期気泡径  $R_0(t')$  を計算する。
- ⑫ 一つ前の時刻( $t-\Delta t_N$ )までに既に気泡が生成しているかどうかの判定を行う。判定が Yes なら⑬以降の気泡成長ループへ、No なら⑳へ移動する。
- ⑬ 発泡開始時刻  $t'$  を 0 とする。(減圧開始から)
- ⑭ 発泡開始時刻  $t'$  を更新する。(時刻  $t'$  に発生した気泡について考える)
- ⑮ 時刻  $t'$  に気泡が生成しているかどうかの判定を行う。判定が Yes なら⑯以降の単一気泡成長ループへ、No なら⑭へ戻る。
- ⑯ 単一気泡成長計算用時刻  $t_G$  を更新する。(時間刻み  $\Delta t_G$ )
- ⑰ 式(4-2-7) ~ 式(4-2-9)を Runge-Kutta-Gill 法により連立計算し、時刻  $t_G$  での  $R(t', t_G)$ ,  $P_G(t', t_G)$ ,  $Z(t', t_G)$  を計算する。
- ⑱  $t_G \geq t$  を満たすまで⑯-⑰を繰り返す。(時刻  $t'$  に発生した気泡の  $t-\Delta t_N \sim t$  までの成長を計算する)
- ⑲  $t' \geq t-\Delta t_N$  を満たすまで⑭-⑱を繰り返す。(  $t-\Delta t_N$  までの時刻で発生した気泡の成長を計算する)
- ⑳ 計算終了の判定を行う。Yes なら連立計算を終了し、No なら④へ移動する。

気泡数密度及び気泡径に対する、刻み  $\Delta t_N$  と  $\Delta t_G$  の影響を Fig.4-4-2 に示す。Fig. 4-4-2(a) に示すように減圧速度が 0.75 MPa/s の場合、 $\Delta t_N=0.1$  s と  $\Delta t_N=0.01$  s では気泡数密度の計算結果は約 2 倍異なったが、 $\Delta t_N=0.01$  s と  $\Delta t_N=0.004$  s ではほぼ同一の結果となった。このため、減圧速度が 0.75 MPa/s の場合の  $\Delta t_N$  は 0.01 s とした。一方、 $\Delta t_G$  については Fig. 4-4-2(b) に示すように  $10^{-6}$  s と  $10^{-7}$  s では差がなく、 $10^{-5}$  s では安定した計算ができなかったため  $\Delta t_G=10^{-6}$  s とした。

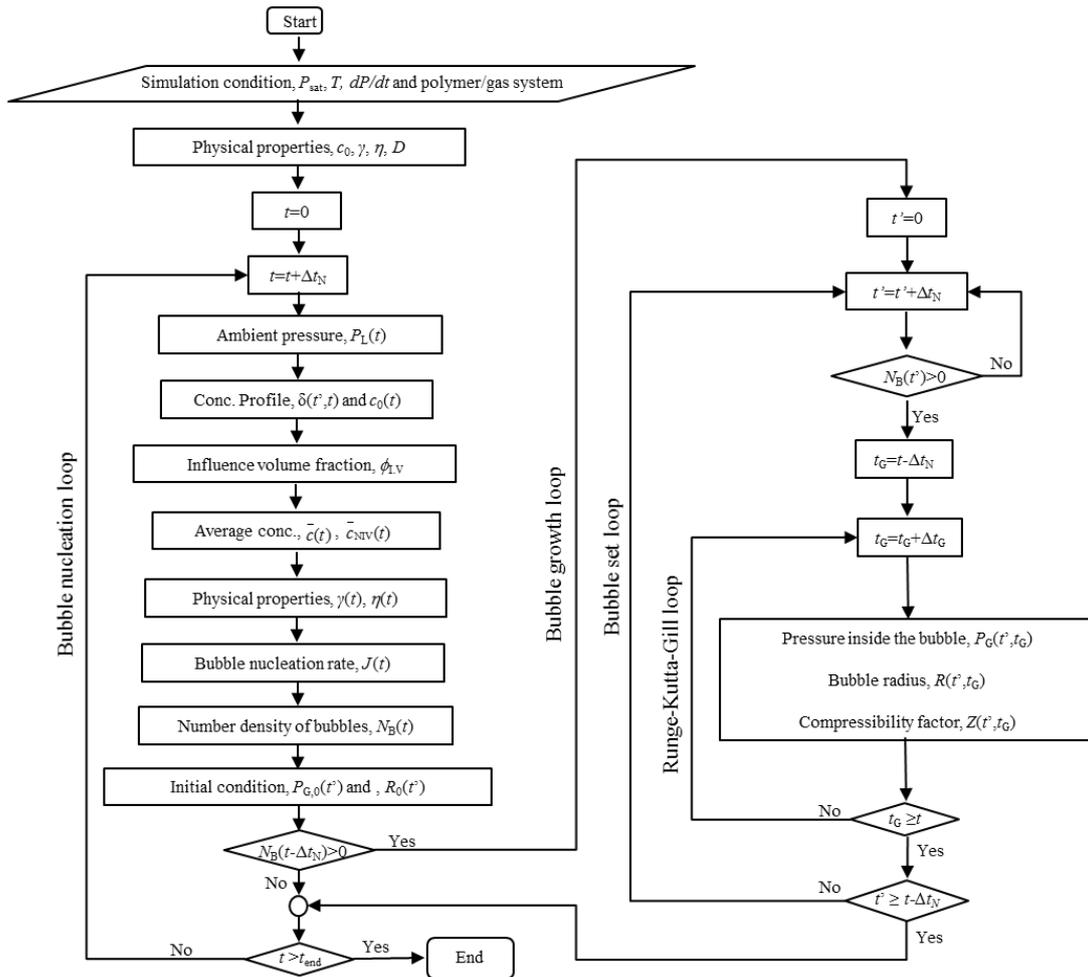


Fig. 4-4-1 Flowchart of the simultaneous polymer foaming simulation.

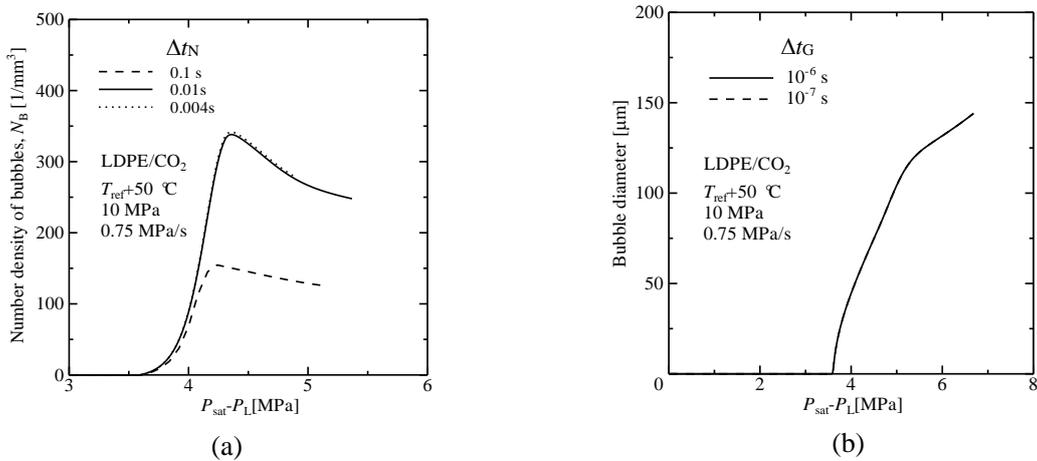


Fig. 4-4-2 Effect of (a)  $\Delta t_N$  on number density of bubbles and (b)  $\Delta t_G$  on bubble diameter.

#### 4-5 各モデルのシミュレーション結果の比較

気泡核生成・成長の連立シミュレーション結果の一例として、Fig. 4-5-1 に LDPE/CO<sub>2</sub>系、温度  $T_{ref}+50^{\circ}\text{C}$ 、飽和圧力 10 MPa、減圧速度 0.75 MPa/s における実験及びシミュレーション結果を示す。Fig. 4-5-1(a)は気泡数密度の経時変化を表している。プロットは実験結果であり、破線は influence volume と濃度境界層の重なりをどちらも考慮しないモデル (simple モデル)、点線は influence volume のみを考慮したモデル (IV モデル)、実線は influence volume と濃度境界層の重なり (overlap of concentration boundary layers) を両方考慮したモデル (IV+OCBL モデル) のシミュレーション結果である。どのシミュレーション結果も  $P_{sat}-P_L=3.6$  MPa で気泡の核生成が開始し、気泡数密度  $N_B$  は発泡プロセスの初期段階で指数関数的に増加した。中期段階以降では、simple モデルは気泡核生成の停止を表現できないが、IV モデル及び IV+OCBL モデルは気泡核生成速度の減少及び核生成の停止を表現できた。特に、IV+OCBL モデルは IV モデルよりも気泡核生成速度の低下が早い時間から起こり、実験結果を良好に表現できた。

Fig. 4-5-1(b)に IV+OCBL モデルによるガス濃度および体積分率の経時変化を示す。ポリマー全体の平均濃度  $\bar{c}$  は発泡開始から減少し始め、濃度境界層の体積分率  $\phi_b(=V_b/V_0)$  も同時に増加し始める。 $P_{sat}-P_L=4.2$  MPa において  $\bar{c}$  は飽和濃度  $c_{sat}$  からわずかに (約 7%) 減少した程度であるが、 $\phi_b$  はこの時点で 1 に到達し、ポリマー体積全体が濃度境界層となっていることが分かる。この時点で最高濃度  $c_0$  が減少し始める。一方、influence volume の閾値の濃度  $c_s$  は発泡開始から直線的に減少するが、ガス濃度自体も減少するため、influence volume の体積分率  $\phi_v$  も増加し始める。 $\phi_v$  は  $P_{sat}-P_L=4.5$  MPa において 1 となり、ここで気泡の発生が終了する。

Fig. 4-5-1(c), (d)及び(e)はそれぞれ、発生時刻が異なる気泡の直径  $2R$ 、濃度境界層の厚さ  $\delta$ 、及び気泡内圧力  $P_G$  の変化を示したものである。Fig. 4-5-1(c)では simple モデルと IV+OCBL モデルを比較しており、(d)と(e)は IV+OCBL モデルによる計算結果である。気泡径  $2R$  は IV+OCBL モデルの方が simple モデルよりも後期において小さくなった。また、初期に発生した気泡の濃度境界層の厚み  $\delta$  は濃度境界層の重なりが発生する ( $\phi_b=1$ ) と同時に減少し始める結果となっている。気泡内圧力  $P_G$  は 2 段階に変化する結果となった。気泡発生直後においては気泡径が小さく、 $P_G$  が雰囲気圧力  $P_L$  よりもかなり大きな値となっているため、粘度が小さければ比較的短時間で  $P_G$  は  $P_L$  とほぼ等しなり (即ち、気泡内外圧力差によって気泡が成長し)、その後は  $P_L$  に従って減少する (即ち、ガスの流入によって気泡が成長する)。

以上のように本研究で提案した IV+OCBL モデルは IV モデルよりも効果的に気泡核生成速度を表現できていると言え、さらに、より正しい濃度分布に基づいて気泡成長速度をシミュレーションできていると考えられる。

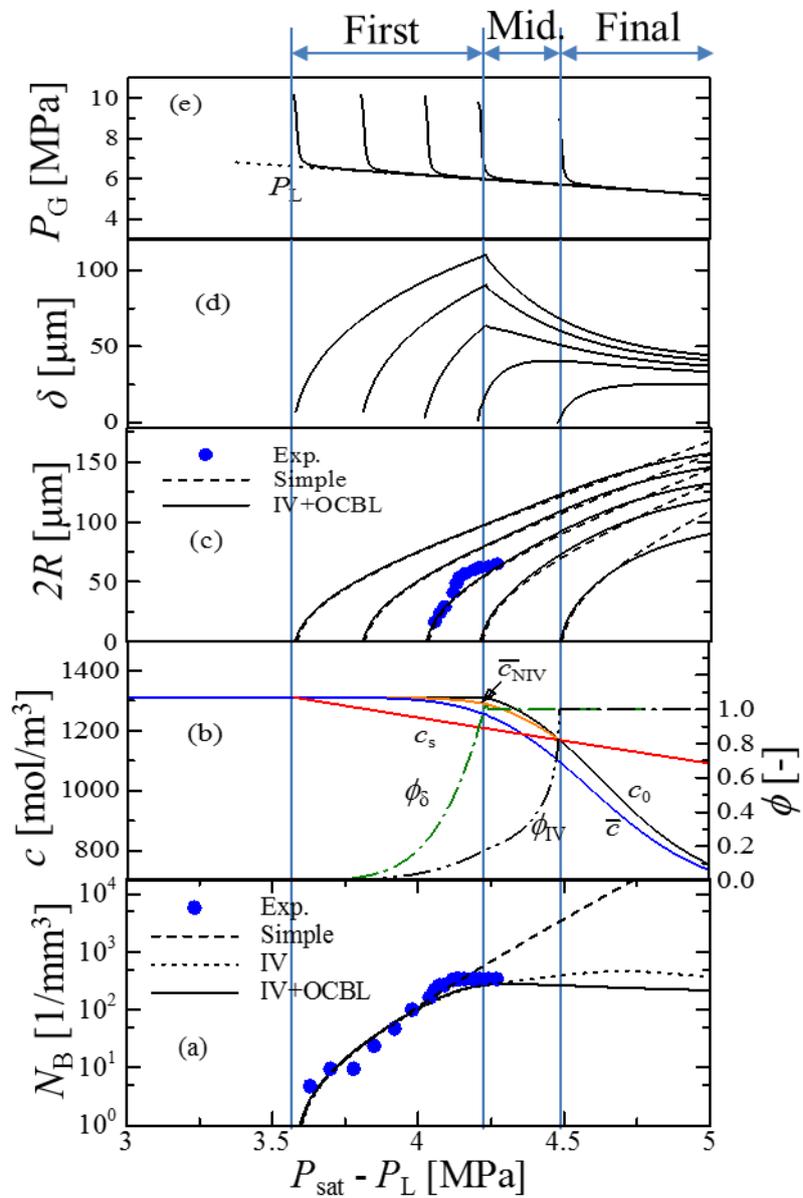


Fig. 4-5-1 An example of the simulation results (LDPE/CO<sub>2</sub>, Tref+50 °C, 10 MPa, 0.75 MPa/s).

## 4-6 シミュレーション結果と実験結果の比較

### 4-6-1 気泡径が 10 $\mu\text{m}$ に達成する時間の検討

前述したように、本研究の実験では測定可能な気泡径は 10  $\mu\text{m}$  以上であるが、4-6 節の結果に従えば臨界気泡径は nm オーダーであるため、シミュレーションにおいて気泡径が 10  $\mu\text{m}$  まで成長するのに必要な時間 (圧力差) を検討した。Fig. 4-6-1(a)および(b)に、LDPE/CO<sub>2</sub>

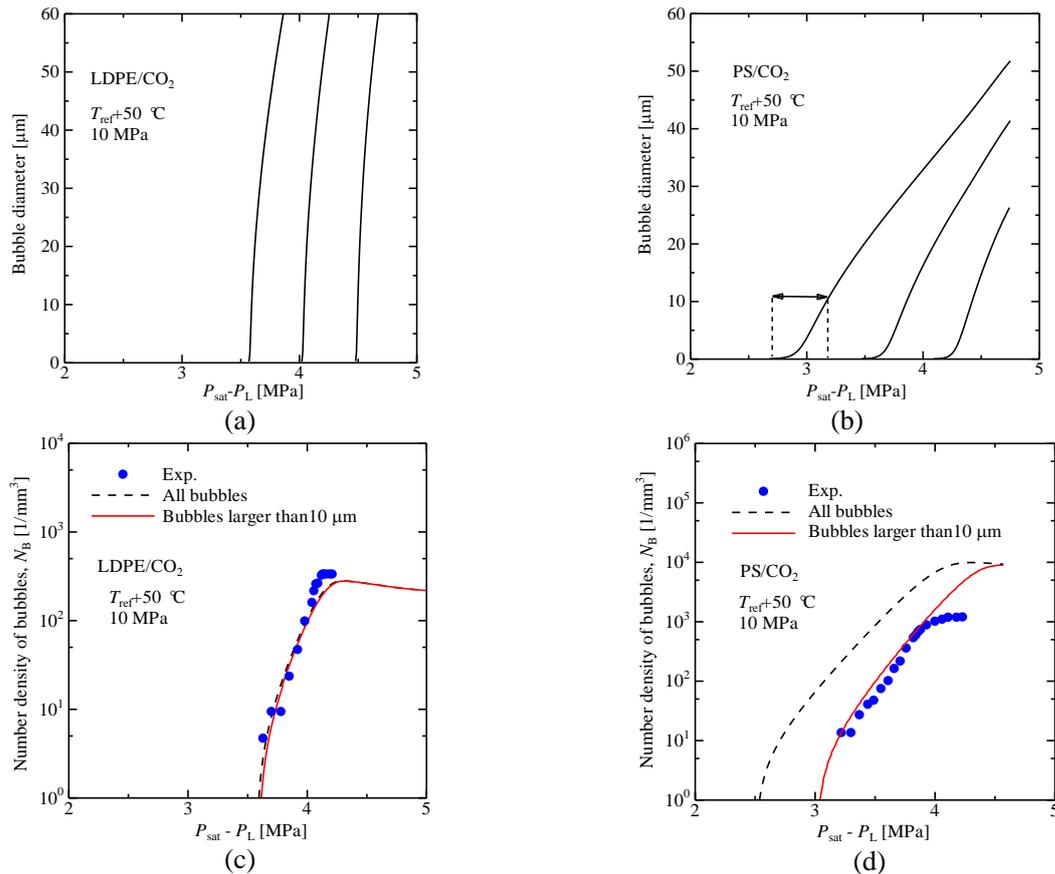


Fig. 4-6-1 Simulated results of the growth of bubbles and comparisons of simulated and experimental number densities of bubbles.

及びPS/CO<sub>2</sub>系に対して異なる3つの時刻に生成した気泡の成長をそれぞれ示す。LDPE/CO<sub>2</sub>系では気泡が 10  $\mu\text{m}$  まで成長するのに必要な圧力差は約 0.03 MPa (約 0.04 s) であったが、PS/CO<sub>2</sub>系では約 0.6 MPa (約 0.8 s) と 20 倍大きな値であった。このため、Fig. 4-6-1(c)及び(d)に示すように、全気泡の数密度と直径 10  $\mu\text{m}$  以上の気泡の数密度は LDPE/CO<sub>2</sub>系ではほとんど差がないと言って良いが、PS/CO<sub>2</sub>系では明らかに異なる結果となった。したがって、これ以降のシミュレーション結果では直径 10  $\mu\text{m}$  以上の気泡の数密度を使用し、これを実験結果と比較した。

また、Fig. 4-6-1(d)に示すように、PS/CO<sub>2</sub>系の実際の発泡開始圧力は第4章で示した値よりも小さいことが分かった。このため、PS/CO<sub>2</sub>系についてはシミュレーション結果を基に

発泡開始圧力を次式のように修正した。

for PS/CO<sub>2</sub> system

$$\Delta P_{\text{threshold}} = P_{\text{sat}} - P_L^* = 0.568\gamma - 9.260 \quad (4-6-1)$$

#### 4-6-2 圧力及び温度依存性に関する検討

LDPE/CO<sub>2</sub>系のシミュレーション結果と実験結果の比較を Fig. 4-6-2 に示す。実線は気泡数密度の実験値に合うように  $P_{G,cr}$  を相関した結果、破線は式(3-5-2)と式(3-4-1)より  $P_{G,cr}$  を推算した結果であり、気泡数密度に関しては直径 10  $\mu\text{m}$  以上のみを数える。

Fig. 4-6-2(a)および Fig. 4-6-2(c)に示すように、シミュレーション結果は気泡核生成速度を良好に表すことができた。但し、 $P_{G,cr}$  を推算した場合は発泡開始圧力に 0.5 MPa 程度の差を生じる場合があった。しかしながら、最大気泡数密度に関しては、推算結果と相関結果はほぼ同じであり、実験結果ともほぼ一致した。一方、実験値の気泡径は、最大核生成速度付近で生成した 10 個程度の気泡の平均気泡径である。シミュレーションでは各時刻 (0.01 s 毎) に生成した気泡の径を全て計算しているが、気泡成長速度に対する圧力の影響を同一にするために、最初の気泡径の実験データを通過する結果のみを図に示している。図に示すように、シミュレーション結果は実験値の気泡径よりも大きくなった。これはモデルの不完全性

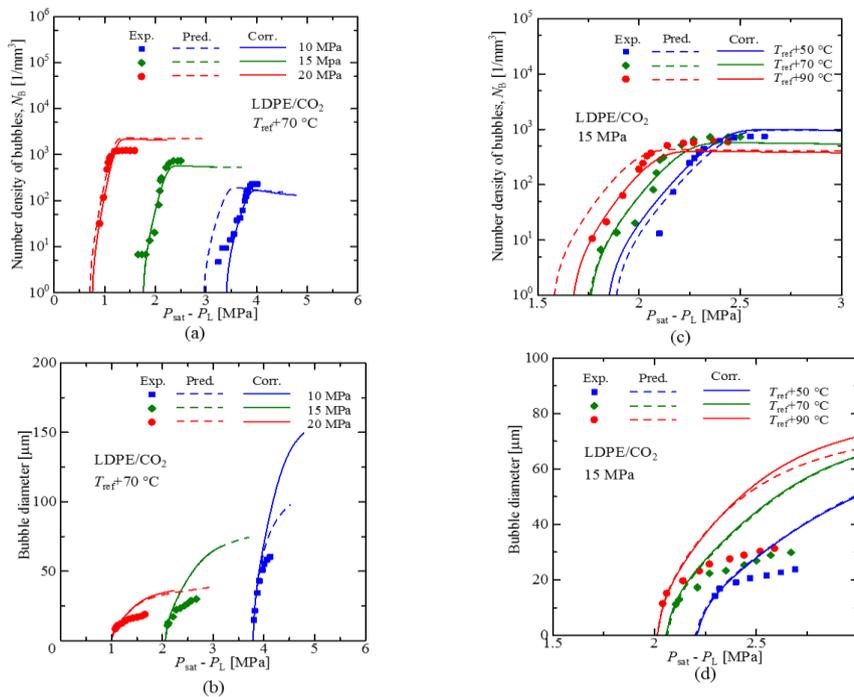


Fig. 4-6-2 Simulation results of LDPE/CO<sub>2</sub> compared with experimental results. (a) and (b):effect of saturation pressure. (c) and (d): effect of saturation temperature.

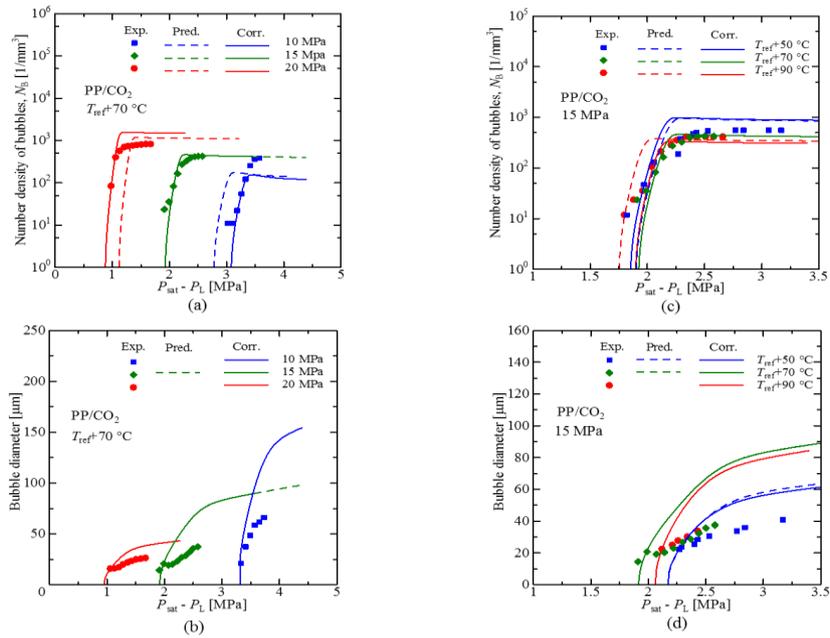


Fig. 4-6-3 Simulation results of PP/CO<sub>2</sub> compared with experimental results. (a) and (b):effect of saturation pressure. (c) and (d): effect of saturation temperature.

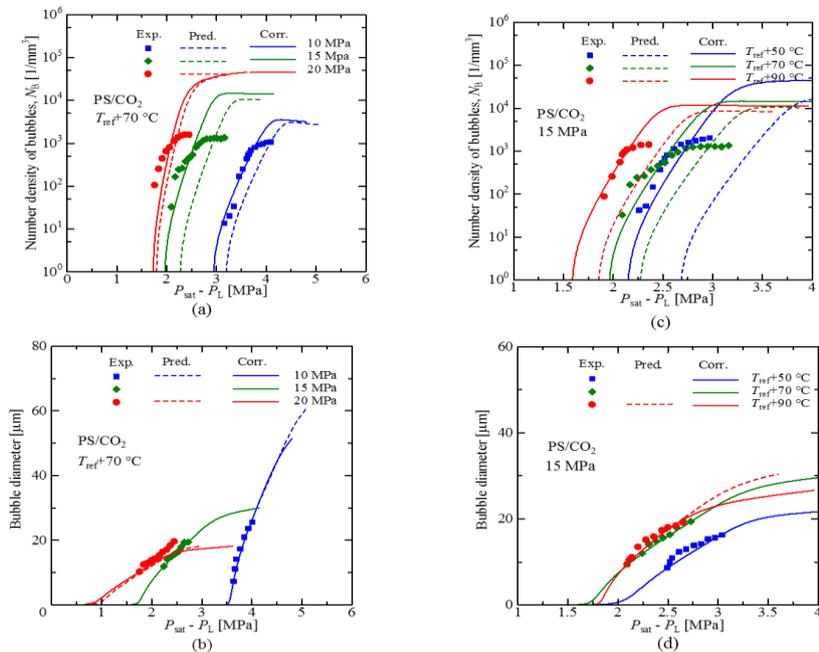


Fig. 4-6-4 Simulation results of PS/CO<sub>2</sub> compared with experimental results. (a) and (b):effect of saturation pressure. (c) and (d): effect of saturation temperature.

(具体的には Payvar の濃度プロファイルの表現式) あるいは物性値の不正確さ (例えば拡散係数の濃度依存性等) のためであると考えられる。しかしながら、シミュレーション結果は気泡成長速度の圧力及び温度依存性を定性的に表現できている。

PP/CO<sub>2</sub>系のシミュレーション結果と実験結果の比較を Fig. 4-6-3 に示す。この系でも気泡数密度と気泡径に対する飽和圧力と温度の影響は実験結果及びシミュレーション結果と共に LDPE/ CO<sub>2</sub>系と同様であった。これは、両ポリマーが結晶性ポリマーであり、基準温度として共に結晶化温度を採用しているため、両系の物性値及びその温度、圧力依存性が類似しているためであると思われる。

PS/CO<sub>2</sub>系のシミュレーション結果と実験結果の比較を Fig. 4-6-4 に示す。シミュレーション結果は気泡成長速度については実験値を良好に表現できたが、最終気泡数密度を過大評価する結果となった。PS/CO<sub>2</sub>系は他の系よりも気泡数密度が大きいいため、気泡数の測定において膜厚方向での複数気泡の重なりによる測定誤差が小じやすいことが一つの理由と考えられる。

#### 4-6-3 気泡径分布に関する検討

Figs. 4-6-5~4-6-7 に各ポリマー/CO<sub>2</sub>系の気泡径分布の経時変化の結果を示す。シミュレーション結果は  $P_{G,cr}$  を気泡数密度の実験値に合うように相関した場合の結果である。また、PP/CO<sub>2</sub>系の0.8 sの実験結果は得られなかった（気泡の重なり及び合一が著しい）ため、シミュレーション結果のみを示している。LDPE/CO<sub>2</sub>系及びPP/CO<sub>2</sub>系では発泡初期において

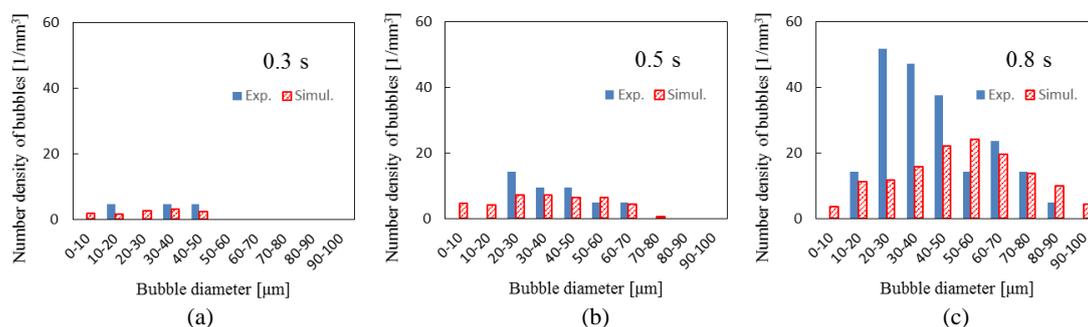


Fig. 4-6-5 Distribution of bubble diameter for LDPE/CO<sub>2</sub> system at (a) 0.3 s, 0.5 s and 0.8 s after first bubble nucleation ( $T_{ref}+70$  °C, 10 MPa, 0.75 MPa/s).

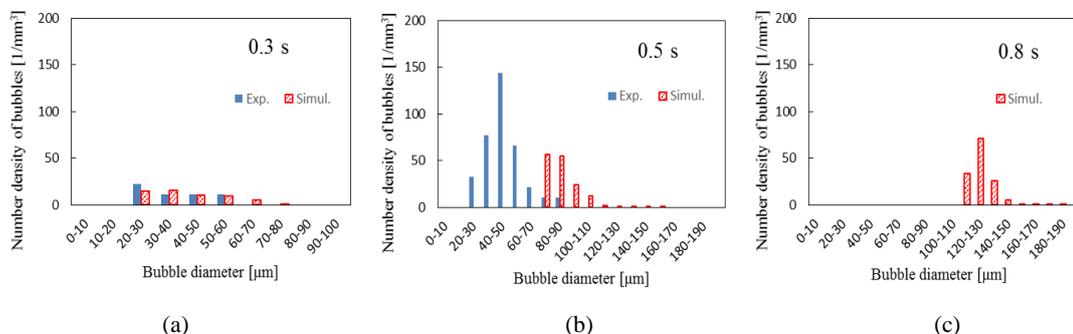


Fig. 4-6-6 Distribution of bubble diameter for PP/CO<sub>2</sub> system at (a) 0.3 s, 0.5 s and 0.8 s after first bubble nucleation ( $T_{ref}+70$  °C, 10 MPa, 0.75 MPa/s).

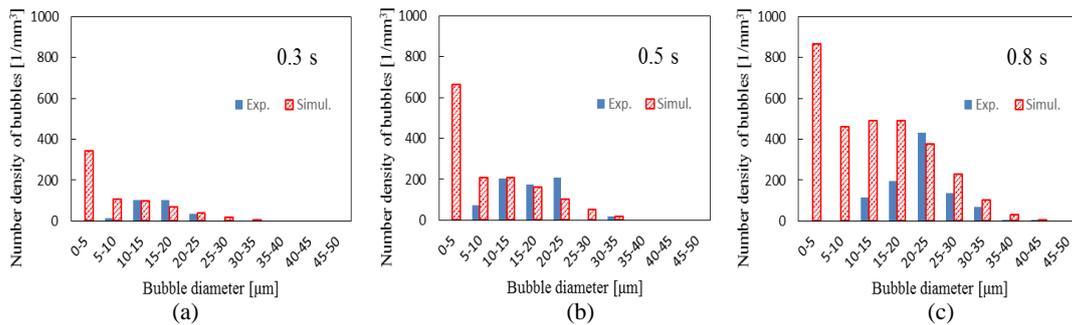


Fig. 4-6-7 Distribution of bubble diameter for PS/CO<sub>2</sub> system at (a) 0.3 s, 0.5 s and 0.8 s after first bubble nucleation ( $T_{\text{ref}}+70\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 10 MPa, 0.75 MPa/s).

実験結果とシミュレーション結果がほぼ一致していると言えるが、後期においてはシミュレーション結果の方がより大きな気泡径となっている。一方、PS/CO<sub>2</sub>系では比較的大きな気泡径の領域においてはシミュレーション結果と実験結果は良好に一致しているが、シミュレーション結果は小さな気泡径の気泡が多数存在している結果となった。

#### 4-7 減圧速度の影響

実験では、減圧速度を広い範囲で変えることができなかったため、シミュレーションによって減圧速度の影響を検討した。ここで、減圧速度に応じて Fig. 4-4-1 の気泡核生成ループの時間間隔 $\Delta t_N$ を次式のように変更した。

$$\Delta t_N = (7.5 \times 10^{-3} \text{ MPa}) / (dP/dt) \quad (4-7-1)$$

なお、気泡成長の Runge-Kutta-Gill 法の時間間隔は減圧速度の変化によって影響を受けなかったため、 $\Delta t_G=10^{-6}$  s で一定とした。

Fig. 4-7-1 に LDPE/CO<sub>2</sub>系に対して、圧力 10 MPa、温度  $T_{\text{ref}}+50\text{ }^{\circ}\text{C}$  で減圧速度を 0.25~1.75 MPa/s の範囲で変えた場合のシミュレーション結果を示す。横軸は発泡開始時刻  $t^*$ からの経

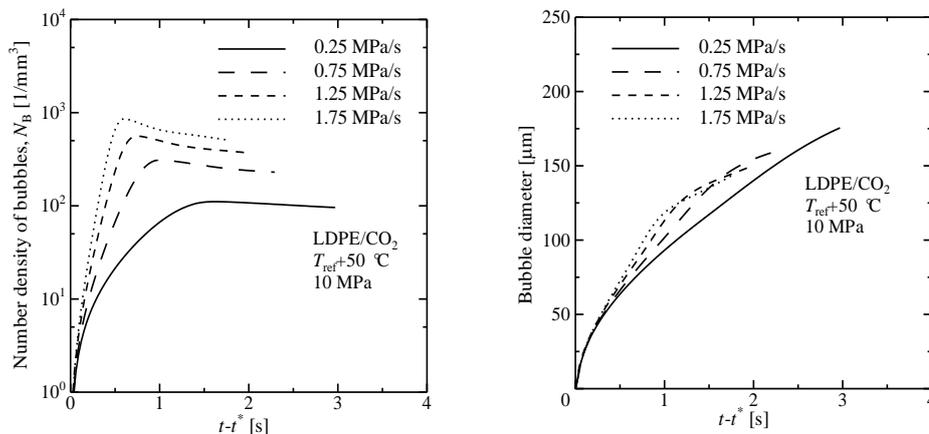


Fig. 4-7-1 Predicted effect of pressure release rate on (a) the number density of bubbles and (b) the diameter of the first nucleated bubble for LDPE/CO<sub>2</sub> system at  $T_{\text{ref}}+50\text{ }^{\circ}\text{C}$  and 10 MPa.  $t^*$  denotes the time at the onset of bubble nucleation.

過時間である。なお、減圧速度を変えても発泡開始圧力の違いは極めて小さかった。減圧速度の上昇に伴い、気泡数密度は増加した。これは、雰囲気気圧力の低下が速く、Blander-Katz 式中の推進力である  $(P_{G,cr}-P_L)^2$  が早く大きくなるためであると考えられる。また、減圧速度が大きい場合、多くの気泡の核生成によって多量のガスが消費されるため、気泡核生成の停止が早くなった。一方、気泡径に関しては発泡中期では減圧速度が大きい方が気泡径が大きいが、後期ではこれが逆転した。これは中期においては減圧速度が大きいほど雰囲気気圧力及び気泡内圧力が低くなって圧力差による気泡の膨張が進み、後期では減圧速度が小さいほど気泡数密度が少なくなって、ガスの拡散流入による気泡の成長が進むためであると考えられる。Figs. 4-7-2 及び 4-7-3 に示すように、以上の傾向は PP/CO<sub>2</sub> 系及び PS/CO<sub>2</sub> 系においても同様であった。

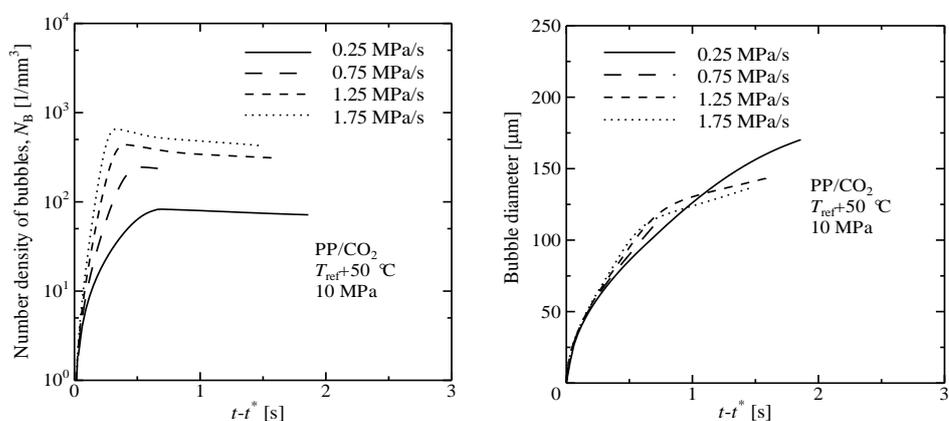


Fig. 4-7-2 Predicted effect of pressure release rate on (a) the number density of bubbles and (b) the diameter of the first nucleated bubble for PP/CO<sub>2</sub> system at  $T_{ref}+50\text{ }^{\circ}\text{C}$  and 10 MPa.  $t^*$  denotes the time at the onset of bubble nucleation.

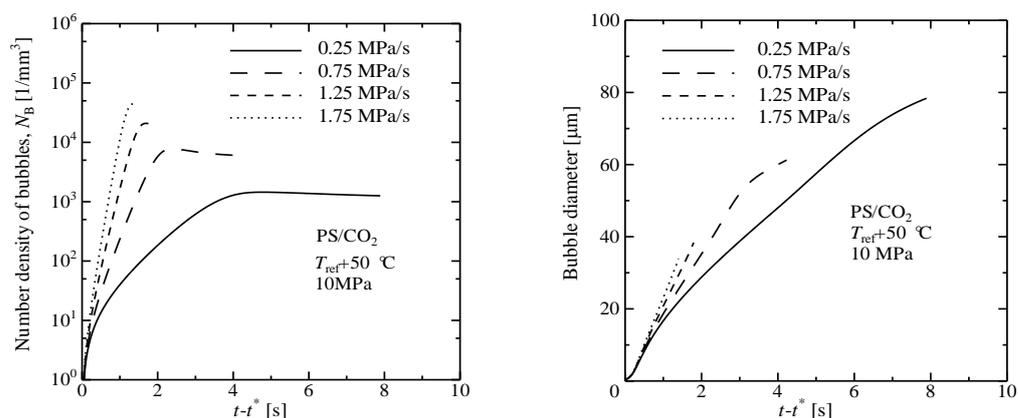


Fig. 4-7-3 Predicted effect of pressure release rate on (a) the number density of bubbles and (b) the diameter of the first nucleated bubble for PS/CO<sub>2</sub> system at  $T_{ref}+50\text{ }^{\circ}\text{C}$  and 10 MPa.  $t^*$  denotes the time at the onset of bubble nucleation.

#### 4-8 物性値の影響

気泡の核生成及び気泡成長に対する各物性の影響を調べるために、物性値を変更することによりシミュレーションを行った。対象は LDPE/CO<sub>2</sub>系、条件は  $T_{ref}+50$  °C, 10 MPa, 0.75 MPa/s とした。ここで、操作条件やポリマー種の変化による各物性値の変化は大きく異なるため、各物性値をどの程度変化させるべきかによって物性値の影響の結論が変わると考えられる。そこで、圧力 10 MPa において温度が  $T_{ref}+50$  °C から  $T_{ref}+90$  °C に変化した場合の各物性値の変化割合を採用した。この場合、飽和溶解度は 20% 低下、界面張力は 10% 低下、拡散係数は 150% 増加、粘度は 50% 低下する。このため、溶解度に関しては Henry 定数の逆数を 0.8 倍 ( $0.8/k_H$ ), 界面張力に関しては純 LDPE の表面張力を 0.9 倍 ( $0.9\gamma_{polymer}$ ), 拡散係数に関してはその値を 2.5 倍 ( $2.5D$ ), 粘度に関しては式(4-3-8)の  $A_\eta$  を 0.5 倍 ( $0.5A_\eta$ ) した場合のシミュレーションをそれぞれ行った。ただし、ガス溶解度が変わった場合には式(4-3-4)および式(4-3-8)で示されるように同時に界面張力と粘度も変化する。LDPE/CO<sub>2</sub>系の気泡数密度及び気泡径に対する、物性値の影響のシミュレーション結果を Fig. 4-8-1 に示す。

##### (1) 溶解度の影響

CO<sub>2</sub>の溶解度が 20%減少すると、基準の物性の場合（実線）に比べて、 $\Delta P_{threshold}$  は約 0.5 MPa 増加し、最終の気泡数密度はわずかに減少した。これは式(4-2-1)中の  $\bar{c}_{NIV}$  の減少及び界面張力の上昇のためだと考えられる。気泡成長速度に対して、溶解度の影響はほとんどないことが分かった。これは CO<sub>2</sub> 拡散量の減少による気泡成長速度の低下及び雰囲気圧力の低下による気泡成長速度の上昇が相殺されたためと考えられる。

##### (2) 界面張力の影響

界面張力が 10%低下すると、気泡核生成の開始が約 1 MPa 早くなり、気泡数密度が 1.6 倍上昇した。これは気泡核生成時の活性化エネルギーの低下により、気泡の核生成が容易になるためと考えられる。また、大量のガスが気泡核生成により消費され、かつ雰囲気圧力が高いため、気泡成長速度は低下した。

##### (3) 拡散係数の影響

拡散係数が 150%増加すると、気泡成長速度が増加した。また、大量のガスが気泡成長によって消費されたため、気泡核生成の停止が早くなり、気泡数密度は約 1/3 に低下した。

##### (4) 粘度の影響

気泡核生成および成長速度に対して、粘度が 50%減少したことによる影響はほとんどないことが分かった。これは Fig. 4-5-1(e)に示すように、粘度は初期の気泡成長のみに影響するためだと考えられる。

PP/CO<sub>2</sub> と PS/CO<sub>2</sub> 系の気泡数密度および気泡径に対する物性値の影響のシミュレーション結果を Fig. 4-8-2 と 4-8-3 に示す。ここで各物性値の変化割合は LDPE/CO<sub>2</sub>系の場合と同一とした。図に示すように、PP/CO<sub>2</sub> および PS/CO<sub>2</sub> 系における物性値の影響の傾向は LDPE/CO<sub>2</sub>系と同様であった。一方、Fig. 4-3-3 に示すように PS/CO<sub>2</sub>系の界面張力は他の系より大きいいため、発泡開始圧力および最終気泡数密度への影響が LDPE と PP の場合よりも大きかった。

さらに、Fig. 4-8-2(b)に示すように PS/CO<sub>2</sub>系の粘度は他の系より大きいいため、0.5 倍に小さくすると、初期の気泡成長速度の増加が見られた。

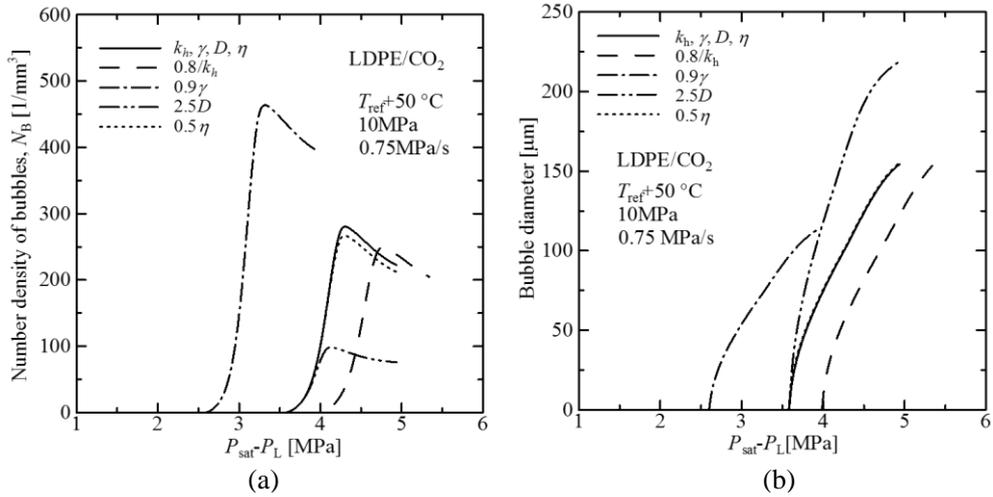


Fig. 4-8-1 Predicted effect of each physical property on (a) the number density of bubbles and (b) the diameter of a first nucleated bubble for LDPE/CO<sub>2</sub> at  $T_{ref} + 50\text{ }^{\circ}\text{C}$  and 10 MPa.

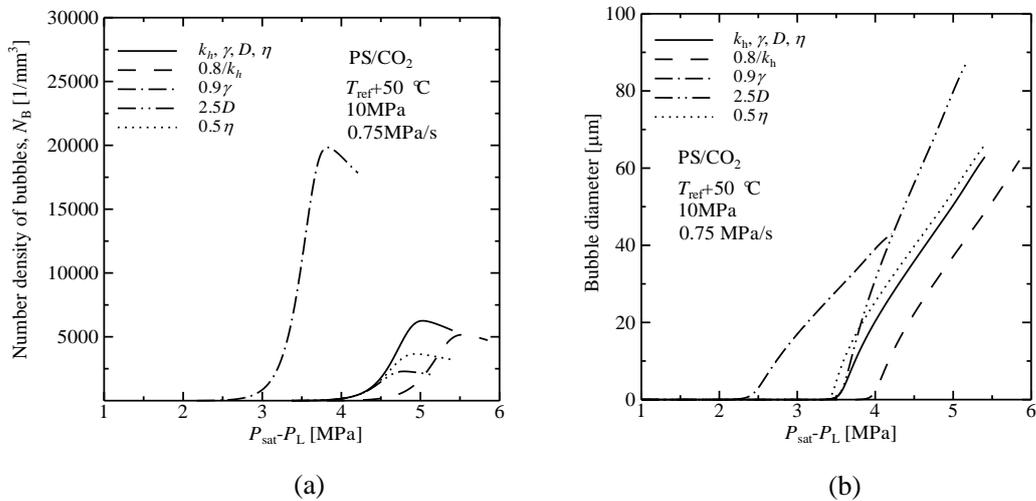


Fig. 4-8-2 Predicted effect of each physical property on (a) the number density of bubbles and (b) the diameter of a first nucleated bubble for PS/CO<sub>2</sub> at  $T_{ref} + 50\text{ }^{\circ}\text{C}$  and 10 MPa.

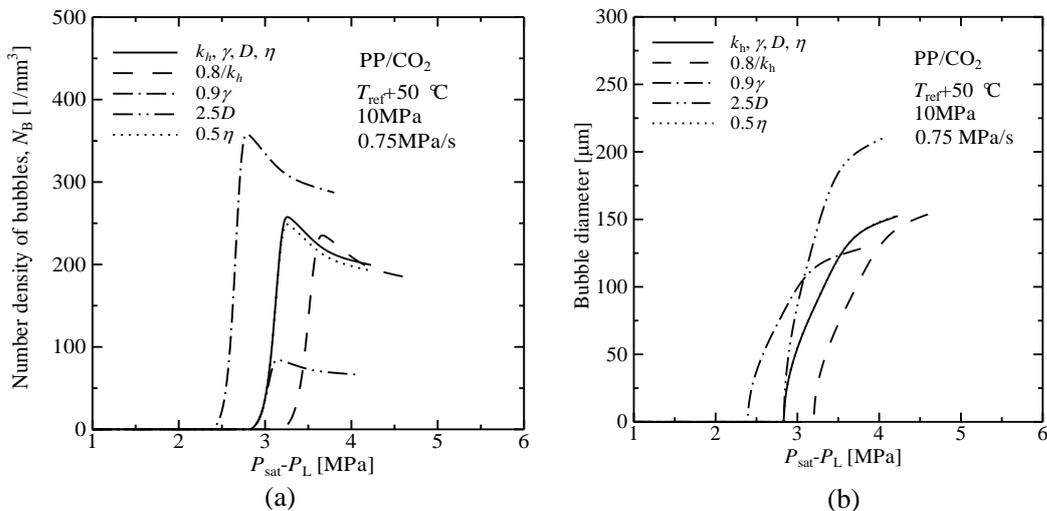


Fig. 4-8-3 Predicted effect of each physical property on (a) the number density of bubbles and (b) the diameter of a first nucleated bubble for PP/CO<sub>2</sub> at  $T_{ref}+50$  °C and 10 MPa.

#### 4-9 第4章のまとめ

第4章では既存のモデルより厳密で、かつ推算型の複数気泡の核生成・成長連立シミュレーションモデルを構築して、気泡核生成及び気泡成長に対する操作条件及び物性値（ガス濃度、表面張力、拡散係数、粘度）の影響を検討した

本研究のモデルは Blander-Katz の均質気泡核生成速度式及び Barlow-Lenglois の気泡成長基本方程式から構成される。また、発泡プロセス後半の気泡核生成速度の低下を表現するために、Shafi らが提案した Influence volume の概念を導入し、加えて、濃度境界層の重なる概念を新たに追加した。さらに、臨界気泡内圧力  $P_{G,cr}$  の相関式を用いることによって、調整パラメータを使用せず、ポリマー/ガス系の物性値のみで、気泡数密度及び気泡径の経時変化を予測することが可能である。発泡ガスに CO<sub>2</sub> を用いた LDPE、PP および PS の気泡生成・成長連立シミュレーションを行い、可視化実験結果と比較すると共に、溶解度、拡散係数、界面張力および粘度の各物性及び減圧速度の影響を検討した。

シミュレーション結果は、LDPE と PP 系の気泡核生成速度の温度及び圧力依存性を良好に予測した。特に、濃度境界層の重なる概念により、発泡プロセス後半の気泡核生成速度の低下をより厳密に表現できた。しかしながら、成長速度に関しては温度及び圧力依存性の傾向を定性的に表現するに留まり、定量的な一致は得られなかった。また、PS 系において気泡成長速度は実験値と良好に一致したものの、最終気泡数密度が一桁程度大きい結果となった。

さらに、シミュレーションによって、気泡核生成および成長速度に対する物性の影響を検討した。界面張力および溶解度は発泡開始圧力と気泡数密度に強く影響した。また、拡散係数は気泡成長速度および気泡数密度に大きく影響するが、粘度は PS 系を除いてほとんど影響がなかった。

#### 第 4 章 参考文献

- [1] Shafi, M.A., Lee, J.G., Flumerfelt, R.W., Prediction of cellular structure in free expansion polymer foam processing, *Polymer Engineering and Science* 36(1996), 1950-1959.
- [2] Shafi, M.A., Flumerfelt, R.W., Initial bubble growth in polymer foam processes, *Chemical Engineering Science* 52(1997), 627-633.
- [3] Shafi, M.A., Joshi, K., Flumerfelt, R.W., bubble size distributions in freely expanded polymer foams, *Chemical Engineering Science* 52(1997), 635-644.
- [4] M. Blander, J. L. Katz, The thermodynamics of cluster formation in nucleation theory, *J. Statistical Physics* 4 (1972) 55-59.
- [5] M. Blander, J. L. Katz, Bubble nucleation in liquids, *AIChE J.* 21 (1975) 833-848.
- [6] D. Peng and B. Robinson, A New two-constant equation of state, *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals* 15 (1976) 59-64.
- [7] P. Payvar, Mass transfer-controlled bubble-growth during rapid decompression of a liquid, *International J. Heat and Mass Transfer* 30 (1987) 699-706.
- [8] N. Sumoto, Solubility and diffusion coefficient of carbon dioxide in polymers under high pressures and temperatures (in Japanese). B. Eng. Thesis, Hiroshima University, Higash Hiroshima, Japan, 1999.
- [9] M. Sorakubo, Solubility and diffusion coefficient of carbon dioxide in polymers under high pressures and temperatures (in Japanese). M. Eng. Thesis, Higash Hiroshima University, Hiroshima, Japan, 2000.
- [10] Y. Sato, T. Takikawa, S. Takishima, H. Masuoka, Solubilities and diffusion coefficients of carbon dioxide in poly(vinyl acetate) and polystyrene, *J. Supercritical Fluids* 19(2001) 187-198.
- [11] Y. Sun, M. Matsumoto, K. Kitashima, M. Haruki, S. Kihara, S. Takishima, Solubility and diffusion coefficient of supercritical-CO<sub>2</sub> in polycarbonate and CO<sub>2</sub> induced crystallization of polycarbonate, *The Journal of Supercritical Fluids*, 95(2014) 35-43.
- [12] S. K. Goel, E. J. Beckman, Generation of microcellular polymeric foams using supercritical carbon dioxide. I: Effect of pressure and temperature on nucleation, *Polymer Engineering and Science* 34 (1994) 1137-1147.
- [13] S. K. Goel, E. J. Beckman, Generation of microcellular polymeric foams using supercritical carbon dioxide. II: Cell growth and skin formation, *Polymer Engineering and Science* 34 (1994) 1148-1156.
- [14] J. Brandrup, E.H. Immergut, E.A. Grulke, *Polymer Handbook*, Fourth edition, 1999, VI521-VI541.
- [15] R. Byron Bird, Robert C. Armstrong, Ole Hassager, *Dynaics of polymeric liquids volume 1 fluid mechanics*, New York : Wiley, 1987.

## 第5章 総括

### 5-1 本研究で得られた結果のまとめ

本研究では発泡ガスに CO<sub>2</sub> 及び N<sub>2</sub> を用いて、結晶性ポリマーの low-density polyethylene (LDPE) と polypropylene (PP) 及び非晶性ポリマーの polystyrene (PS) の可視化発泡実験を行った。その結果を基に、操作条件およびポリマー/ガス種が発泡体構造に及ぼす影響について検討し、また、気泡核生成速度の推算法について検討すると共に、気泡発生と成長の連立シミュレーションを行い、操作条件及び試料の物性の影響を検討した。

以下に本研究で得られた知見を要約する。

#### (1) 可視化実験結果

バッチプロセスによる可視化実験装置を用いて発泡実験を行った。それより得られた気泡核生成速度及び成長速度に対する操作条件とポリマー/ガス種の影響について検討した。どの系においても、飽和圧力が高くなると気泡数密度は増加し、飽和圧力と発泡開始圧力との差が小さくなった。また、飽和圧力が高くなると気泡径は減少した。飽和温度が高くなると発泡開始圧力が若干高くなった。また、気泡数密度は同程度となった。同様に気泡径に対する飽和温度の影響も小さかった。さらに、減圧速度が増加すると、発泡開始圧力は不変であるが気泡数密度は若干増加し、気泡径は小さくなった。

気泡数密度及び気泡径に対するポリマー/ガス種の影響を検討したところ、LDPE と PP の気泡数密度及び気泡径はほぼ同程度であることが分かった。これは、LDPE と PP 対しては結晶化温度を実験の基準温度としており、物性が類似しているためだと考える。一方、LDPE 及び PP と比べ、PS は気泡数密度が大きく気泡径が小さくなった。これは、PS 中のガスの拡散係数が約 1 桁低いため、気泡成長速度が小さく、かつポリマー中のガス濃度が高く維持されるため、気泡の発生が長時間維持するからであると考えられる。PS はガラス転移温度を実験の基準温度としており、LDPE 及び PP と比べて実験の基準温度がガラス転移温度により近い場合、分子の易動性が低かったと考えられる。

#### (2) 気泡核生成の検討結果

気泡核生成速度及び発泡開始圧力に対するポリマー物性および操作条件の影響を検討した。飽和圧力と発泡開始圧力の差  $\Delta P_{\text{threshold}}$  は、飽和圧力の増加とともに減少した。ポリマー/N<sub>2</sub>系では温度が上昇すると  $\Delta P_{\text{threshold}}$  が減少するが、ポリマー/CO<sub>2</sub>系では  $\Delta P_{\text{threshold}}$  に対する温度の影響はほとんど見られなかった。また、ポリマー/CO<sub>2</sub>系の  $\Delta P_{\text{threshold}}$  はポリマー/N<sub>2</sub>系より低かった。これらの実験結果に基づいて、 $\Delta P_{\text{threshold}}$  はガスの種類によらず、ポリマー種ごとに界面張力の線形関数として相関できた。また、臨界気泡内圧力  $P_{G,cr}$  を調整パラメータとして、Blander-Katz 式によって気泡数密度の各実験結果を相関したところ、実験結果を良好に表現できた。さらに、 $P_{G,cr}$  と  $\gamma$  の関係を調べたところ、 $(P_{G,cr} - P_L^*)^2 \times T$  はポリマー/ガス系によらず、 $\gamma^3$  に比例した。Blander-Katz 式及び  $P_{G,cr}$  と  $P_L^*$  の相関式によって雰囲気圧力の低下に伴う気泡核生成速度の変化を定量的に推算することができた。

### (3) 連立シミュレーション結果

既存のモデルより厳密で、かつ推算型の複数気泡の核生成・成長連立シミュレーションモデルを構築した。このモデルは Blander-Katz の均質気泡核生成速度式及び Barlow-Lenglois の気泡成長基本方程式から構成される。また、発泡プロセス後半の気泡核生成速度の低下を表現するために、Shafi らが提案した Influence volume の概念を導入し、加えて、濃度境界層の重なる概念を新たに追加した。さらに、臨界気泡内圧力  $P_{G,cr}$  の相関式を用いることによって、調整パラメータを使用せず、ポリマー/ガス系の物性値のみで、気泡数密度及び気泡径の経時変化を予測することが可能である。

シミュレーション結果は、LDPE と PP 系の気泡核生成速度の温度及び圧力依存性を良好に予測した。特に、濃度境界層の重なる概念により、発泡プロセス後半の気泡核生成速度の低下をより厳密に表現できた。しかしながら、成長速度に関しては温度及び圧力依存性の傾向を定性的に表現するに留まり、定量的な一致は得られなかった。また、PS 系において気泡成長速度は実験値と良好に一致したものの、最終気泡数密度が一桁程度大きい結果となった。

さらに、シミュレーションによって、気泡核生成および成長速度に対する物性の影響を検討した。界面張力および溶解度は発泡開始圧力と気泡数密度に強く影響した。また、拡散係数は気泡成長速度および気泡数密度に大きく影響するが、粘度は PS 系を除いてほとんど影響がなかった。

## 5-2 今後の課題

今後の課題として以下の項目が挙げられる。

- (1) 本研究の実験装置では撮影可能な最小の気泡径は約  $10\ \mu\text{m}$  である。実験による検証、特に発泡開始圧力及び核生成直後の成長過程の検討を行うために、可視化実験において  $10\ \mu\text{m}$  以下の気泡を観察できるように装置を改良することが望まれる。
- (2) 均質気泡核生成速度式において、発泡開始圧力及び臨界気泡内圧力を界面張力の関数として相関することができたが、発泡開始圧力についてはポリマー種によって異なる式となっている。今後はさらに詳細な検討を行い、ポリマー種に依存しない統一的な気泡核生成速度の表現を開発することが望まれる。この検討には分子シミュレーションが有力であると考えられる
- (3) 気泡生成・成長の連立シミュレーションにおいて、PP/CO<sub>2</sub>系、LDPE/CO<sub>2</sub>系に関しては気泡数密度をある程度良好に表現することができたが、気泡成長速度を過大評価した。また、PS/CO<sub>2</sub>系の気泡数密度のシミュレーション結果は実験値より約一桁高かった。これらの点については、以下のようなシミュレーションモデルの改良の必要があると考えられる。
  - (a) 気泡成長計算を行う際には、濃度プロファイルを特定の関数形で与える積分法を採用した。しかしながら、その際に使用した Payvar の濃度プロファイルの妥当性が不明であるため、拡散方程式を厳密に解くことにより、より定量的で優れた気泡成長計算を開発す

ることが望まれる。

(b) 本シミュレーションでは気泡の濃度境界層が重なり合ってから気泡成長について、いくつかの近似を導入してモデルを作成した。しかしながら理論的に重なりを議論するためには気泡中心に対して非対称な濃度分布中での成長の取扱いや、気泡同士の位置関係の設定が必要となる。そのため有限要素法などによって気泡発生と成長を三次元的にシミュレーションすることも重要である。

(c) 発泡構造は試料の物性に大きく依存していることから、気泡発生と気泡成長のシミュレーションにおいてより正確な物性値を用いることが重要である、特に本研究でシミュレーションを行えなかったポリマー/ $N_2$ 系の物性値の蓄積及びこの系の発泡シミュレーションが望まれる。

(4) 本研究の可視化実験・シミュレーションは連続プロセスによるマイクロセルラープラスチック製造を最終目標に据えた前段階としてのバッチ発泡実験であるため、連続式へのステップアップ、特に流動場での取扱いが望まれる。

## APPENDIX-A 積分法による気泡成長方程式の導出

気泡成長モデル中のいくつかの式の導出について述べる。

気泡内ガスの物質収支式は、(A-1)式で表される。

$$\frac{d}{dt} \left[ \frac{4\pi}{3} \frac{P_G R^3}{ZRT} \right] = 4\pi R^2 D \frac{\partial c(r,t)}{\partial r} \Big|_{r=R} \quad (\text{A-1})$$

Payvar が提案する濃度勾配の関数式は、(A-2)式で表される。

$$\frac{c_0 - c}{c_0 - c_R} = \frac{R}{r} \left( 1 - \frac{r-R}{\delta} \right)^2 \quad (\text{A-2})$$

境界条件は以下の通りである。

$$c(R + \delta) = c_0 \quad (\text{A-3})$$

$$c(R) = c_R \quad (\text{A-4})$$

$$\frac{\partial c}{\partial r} \Big|_{r=R+\delta} = 0 \quad (\text{A-5})$$

式(A-2)より、 $c$  は以下の式で表わされる。

$$c = c_0 + (c_R - c_0) \left[ \frac{R}{r} \left( 1 - \frac{r-R}{\delta} \right)^2 \right] \quad (\text{A-6})$$

式(A-6)に対して、時間  $t$  で微分すると以下の式になる。

$$\frac{dc}{dr} = (c_0 - c_R) \left[ \frac{R}{r^2} \left( 1 - \frac{r-R}{\delta} \right)^2 + 2 \frac{R}{r\delta} \left( 1 - \frac{r-R}{\delta} \right) \right] \quad (\text{A-7})$$

$$\frac{dc}{dr} \Big|_{r=R} = (c_0 - c_R) \left[ \frac{1}{R} + \frac{2}{\delta} \right] \quad (\text{A-8})$$

式(A-8)を式(A-1)に代入すると、以下になる。

$$\frac{d}{dt} \left[ \frac{4\pi}{3} \frac{P_G R^3}{ZRT} \right] = 4\pi R^2 D (c_0 - c_R) \left[ \frac{1}{R} + \frac{2}{\delta} \right] \quad (\text{A-9})$$

両辺を展開すると、気泡内圧力の微分方程式が得られる。

$$\frac{dP_G}{dt} = \frac{3DZRT}{R} (c_0 - c_R) \left[ \frac{1}{R} + \frac{2}{\delta} \right] - 3 \frac{P_G}{R} \frac{dR}{dt} + \frac{P_G}{Z} \frac{dZ}{dt} \quad (\text{A-10})$$

濃度境界層の厚み  $\delta$  は以下のガス量保存式(A-11)及び Payvar の関数式(A-2)より算出する。

$$\int_R^{R+\delta} 4\pi r^2 [c_{sat} - c] dr = \frac{4\pi P_G R^3}{3ZRT} \quad (\text{A-11})$$

ここで、 $c_{sat}$  は飽和溶解時のガス溶解度であり、発泡初期には  $c_0 = c_{sat}$  である。Fig. A-1(a) の斜線部分に示すように、式 (A-11)の左辺は濃度境界層で減少したガス量、右辺は気泡内のガス量を表わす。

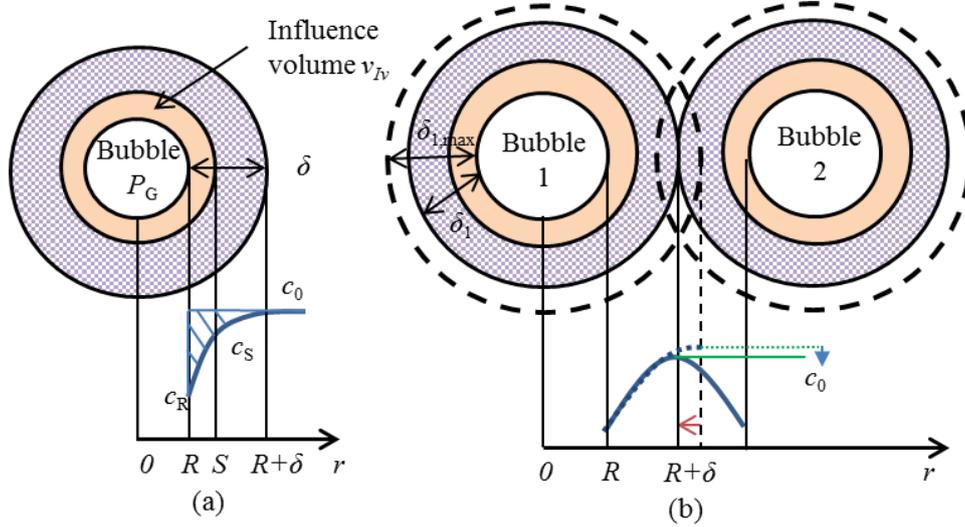


Fig. A-1 Schematic of the concentration boundary layers and the influence volume: (a) first stage; (b) middle stage.

式(A-6)を式(A-11)に代入すると

$$\int_R^{R+\delta} 4\pi r^2 \left\{ c_{sat} - \left[ c_0 + \frac{R}{r} (c_R - c_0) \left( 1 - \frac{r-R}{\delta} \right)^2 \right] \right\} dr = \frac{4\pi P_G R^3}{3ZRT} \quad (A-12)$$

式(A-12)を整理すると

$$\frac{4\pi}{3} (c_{sat} - c_0) \left[ (R+\delta)^3 - R^3 \right] + \frac{\pi}{3} (c_0 - c_R) (4\delta R^2 + \delta^2 R) = \frac{4\pi P_G R^3}{3ZRT} \quad (A-13)$$

Fig.A-1(a)に示すように、発泡過程の初期は飽和ガス濃度の領域がまだ存在するため、 $c_0 = c_{sat}$  である。従って、その時の濃度境界層の厚み  $\delta$  は以下の式で表される。

$$\delta = 2R \left[ \sqrt{1 + \frac{P_G}{ZRT(c_0 - c_R)}} - 1 \right] \quad \text{for } c_0 = c_{sat} \quad (A-14)$$

また Fig. A-1(b)に示すように、濃度境界層が重なった場合は  $c_0 < c_{sat}$  である。この場合は濃度境界層の厚み  $\delta$  は以下の式を解いて得られる。

$$(c_{sat} - c_0)X^3 + \frac{12c_{sat} - 11c_0 - c_R}{4} X^2 + [3c_{sat} - 2c_0 - c_R]X - \frac{P_G}{ZRT} = 0 \quad \text{for } c_0 < c_{sat} \quad (A-15)$$

ここで、

$$X = \frac{\delta}{R} \quad (A-16)$$

圧縮係数  $Z$  に関しては、式(A-17)及び Peng Robinson 式(A-18)より算出される。

$$Z = \frac{P_G V_m}{\mathfrak{R}T} \quad (\text{A-17})$$

$$P_G = \frac{\mathfrak{R}T}{V_m - b} - \frac{a}{V_m(V_m + b) + b(V_m - b)} \quad (\text{A-18})$$

ここで、 $V_m$  はモル容積、 $a$  と  $b$  は Peng-Robinson 式のパラメータである。式(A-17)と(A-18)を微分し連立すると、圧縮係数の微分  $dZ/dt$  は以下のように得られる。

$$\frac{dZ}{dt} = \frac{1}{\mathfrak{R}T} \left( V_m(t) + P_G \left[ \frac{-\mathfrak{R}T}{(V_m - b)^2} + \frac{2a(V_m + b)}{\{V_m^2 + 2bV_m - b^2\}^2} \right]^{-1} \right) \frac{dP_G}{dt} \quad (\text{A-19})$$

以上の式(A-10), (A-14), (A-15), (A-19) 及び以下の気泡界面の運動方程式(A-20)を連立することで、気泡成長速度を計算することができる。

$$\frac{dR}{dt} = \frac{\{P_G - P_L\}R}{4\eta} - \frac{\gamma}{2\eta} \quad (\text{A-20})$$

## 謝辞

本研究は、2012年10月著者が広島大学大学院に入学してから、広島大学大学院工学研究科化学工学専攻高圧流体物性研究室で行った研究をまとめたものです。本研究を通じて終始丁寧なご指導を頂きました広島大学大学院工学研究院化学工学専攻教授 滝島繁樹先生に心よりお礼申し上げます。研究の進め方や考え方、英語論文の書き方などを親切丁寧に御指導いただいただけでなく、研究者としての心構えを教えてくださいました。深く感謝いたします。

本研究をまとめるにあたり、丁寧にご指導いただき、数多くの有益なご意見を賜りました広島大学大学院工学研究院応用化学専攻教授 塩野毅先生、化学工学専攻教授 矢吹彰広先生に心よりお礼申し上げます。

本研究を進めるにあたり、終始暖かく御指導を頂きました化学工学専攻准教授 木原伸一先生に厚くお礼申し上げます。また、研究生活において数多くの貴重なご助言を頂きました化学工学専攻助教 春木将司先生に心より感謝いたします。

さらに、本研究の実験にご協力いただきました高圧流体物性研究室の共同研究者 菅長宏之氏、松本美樹氏、上田祐実氏に感謝いたします。3年間を通じて研究や生活にお世話になりました高圧流体物性研究室の皆様にも深く感謝いたします。

最後に、常に優しく見守り、あらゆる面で支えてくれた両親と家族に心から感謝します。

広島大学大学院 工学研究科化学工学専攻  
孫穎

平成27年9月