

学位論文の要旨

題 目： 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)

氏名：孫 穎

環境に優しい CO₂ や N₂ 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樹脂/高圧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、操作条件及び樹脂+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、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より減圧速度の影響が大きくなり、加えて気泡数が増加したことにより気泡1個当たりに消費される

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場合、分子の易動性が低かったと考えられる。

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、飽和圧力の増加とともに減少した。ポリマー/N₂ 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/CO₂ 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/CO₂ 系の $\Delta P_{\text{threshold}}$ はポリマー/N₂ 系より低かった。これは、ポリマー/CO₂ 系ではガス溶解度が高いため界面張力 γ 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 γ 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、 γ^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 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。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 CO₂ 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5章では、本研究で得られた結果のまとめ及び今後の課題について述べた。