高分子発泡成形における 気泡形成シミュレーション (1)

—均質核生成系の物理発泡シミュレーションと実験—

稲森 康次郎*・葉山 薫*・高田 光子*・大嶋 正裕*・谷垣 昌敬*

Numerical Simulation for Polymeric Foaming (1)

—Numerical Simulations and Experiments on Homogeneous Nucleation—

INAMORI, Kohjiroh*/HAYAMA, Kaoru*/TAKADA, Mitsuko*
OHSHIMA, Masahiro*/TANIGAKI, Masataka*

The effect of processing variables, such as concentration of dissolved gas, release rate of pressure and operating temperature, on bubble growth dynamics, nucleation rate and final bubble size was examined. In the polyethylene foaming process, fundamental experiments showed that bubble size increased when the release rate of pressure decreased, whereas bubble size decreased when the operating temperature decreased. Furthermore, a higher concentration of dissolved gas resulted in smaller bubble size. These results were confirmed by numerical simulations using Shafi's nucleation and bubble growth models. Both simulation and experimental results elucidated that release rate of pressure, concentration of dissolved gas and operating temperature are the principal factors which control bubble size and foam density in the physical foaming process.

Key words : Physical foaming/Homogeneous nucleation/Polymeric foam/Polyethylene

1. 緒 言

高分子樹脂を発泡させた発泡樹脂は、その軽量性及び優れた電気的特性などから、建材、食品トレイ、電気部品などさまざまなところに利用されている。その製造方法には、溶解性ガスを圧入、含浸により樹脂に溶解させ、温度や圧力を変化させて樹脂中の溶解ガスを過飽和にして発泡させる物理発泡や、発泡ウレタンの製造に見られるような、反応によりガスを生成させ、そのガスにより樹脂を発泡させる化学発泡法などがある。

これら発泡樹脂製品の特性は気泡径、気泡数密度に強く依存する。したがって、所望の製品を得るためには、気泡径、気泡数密度を適確に制御することが必要である。そのためには、樹脂物性・操作条件と気泡径・気泡数密度の間の因果関係を把握することが肝要となる。

樹脂の発泡現象の研究および現象のモデル化については、Colton¹⁾らの古典的核生成理論を基礎とした研究をはじめ、Scriven²⁾やBarlow³⁾らの気泡成長モデルの厳密化の研究、また、Arefmanesh⁴⁾らをはじめとする単一気泡の周辺樹脂での溶解ガス濃度の簡略化計算手法 (Integral method) の利用など、これまで、古典的核生成理論と単一気泡の成長のモデルにより発泡機構を表現する研究が行われてきている。ただし、実験主体の研究ではポリスチレン系の樹脂発泡を対象と

* 京都大学 大学院工学研究科 化学工学専攻
京都市左京区吉田本町 (〒606-8501)
Department of Chemical Engineering,
Kyoto University
Yoshida-honmachi, Sakyo-ku, Kyoto 606-8501 Japan
1998.8.17 受理

したものも多く、ポリエチレン、ポリプロピレンを取り扱ったものは少ない。また、樹脂中の溶解ガスを過飽和にする際の減圧操作や温度操作は瞬時に行うという前提での研究がほとんどである。しかし、押出発泡プロセスでは、ダイ出口において瞬時にして圧力を解放することは不可能であり、減圧速度の発泡特性への影響を明確に把握することは、発泡成形用のダイ設計のためにも重要な因子となる。

本研究では、核剤などを含まない均質核生成によるポリエチレンの物理発泡を対象とし、減圧速度、操作温度、溶解ガス濃度等の操作条件と気泡径、気泡数密度等の発泡特性との因果関係について実験ならびに Shafi⁹⁾らのモデルをベースにした発泡シミュレーションを通して検討した。

2. 実験

2.1 装置・試料

本研究で使用した回分式発泡装置の概略図を Fig. 1

Fig. 1 Schematic diagram of the batch foam-forming process

に示す。装置は、窒素ガスボンベ、オートクレーブ(耐圧硝子工業社製 TVS-N 2)、オイルバス、圧力計、安全弁、減圧弁で構成されている。

2.2 実験方法

高密度ポリエチレン (HDPE: 日本ポリオレフィン社製 JREX-E 710, 密度=0.956 g/cm³, MI=1.0 g/10 min) のペレットを溶融させ、直径 1 cm, 高さ 4 cm 程の円柱状に固化させた試料を用意した。オートクレーブを試料の融点以上の温度に設定したオイルバス中に浸し、樹脂を再び溶融状態にし、窒素ガスで加圧することで窒素を試料に溶解させた。その後、大気圧まで圧力を解放することにより、溶解していたガスを過飽和状態にし、試料を発泡させた。

2.3 実験結果

a. 溶解ガス濃度と発泡特性との関係

側面と底面をガラス管に密着させた状態のポリエチレン試料をオートクレーブ内に入れ、加圧下で試料の上端のみからガスを一方拡散させ、樹脂中に窒素ガスの濃度分布を形成させた。濃度の勾配が存在する状態で圧力を解放して発泡させ、樹脂中でのガス濃度の違いによる発泡特性の違いを観察した。

オイルバスの温度を 188°C, オートクレーブ加圧圧力を 10.1 MPa, 発泡時減圧速度を 10.1 MPa・s⁻¹ とし、ガスの溶解時間のみを変えた実験を行った結果、Fig. 2 の写真のような発泡体を得られた。白く見える部分が発泡した樹脂相である。Fig. 2 の各試料はサンプル表面に近づくほど気泡が小さくなっていることから、溶解ガス濃度が高いほど気泡は小さくなることがわかった。

また、Fig. 2 より、溶解時間の増加に伴い発泡した樹脂の体積が増加する様が観測された。発泡した樹脂相の発泡前の長さを溶解時間に対してプロットした結果を Fig. 3 に示す。この結果は、気泡核生成に最低限必

Fig. 2 Photos of the polyethylene foamed with different gas dissolving time

Fig.3 Thickness of the foamed polymer layer (thickness of before foaming)

Table 1 Confirmation of bubble formation at various boundary concentration

Pressure (MPa)	Calculated gas concentration at the surface $\times 10^{-2} (\text{mol} \cdot \text{m}^{-3})$	Existence of bubble
1.01	4.69	×
1.52	7.04	○
2.03	9.39	○
3.04	14.1	○

要なガス濃度（臨界発泡濃度）が存在し、溶解時間を増やすことにより、その濃度条件を満たす点が下方に移動したために起こったと考えられる。

b. 臨界発泡濃度の存在の確認

溶解時間を7時間として加圧圧力を変化させた実験を行い、樹脂が発泡するかどうかを調べた。結果をTable 1に示す。Table 1中の境界濃度とは、7時間で少なくとも樹脂上部は平衡に達しているものと考え、ヘンリー定数を $4.89 \times 10^{-11} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{Pa}^{-1}$ として、加圧圧力から樹脂表面濃度を計算したものである。Table 1より、境界濃度がある値を下回ると気泡が生成しなくなることがわかった。よって、この実験からも気泡核が発生するために最低限必要なガス濃度が存在することが確認された。

c. 減圧速度と発泡特性との関係

樹脂を発泡させる際の減圧速度を変化させた実験を行い、減圧速度が発泡特性に及ぼす影響について検討した。得られた試料の断面のSEM写真をFig.4に示す。Fig.4より、減圧速度が遅いほうが気泡半径が大きく、気泡数密度は少なくなることがわかった。

d. 樹脂温度と発泡特性との関係

オイルパスの温度を変化させた実験を行い、減圧発泡時の樹脂温度と発泡特性との関係について検討した。結果の一例として、 $\phi 9.6 \text{ mm} \times 4 \text{ cm}$ の円柱状ポリエ

Fig.4 Effect of the release rate of pressure on foams (Cross sectional SEM images)

Fig.5 Effect of temperature on bubble size

チレンの断面写真をFig.5に示す。明らかに、温度が高いほうが気泡が大きくなることがわかる。

3. 発泡シミュレーション

前節の発泡実験結果の検討、現象の解釈を行うため、古典的核生成論、気泡成長モデルを基本としたシミュレーションを行った。

3.1 シミュレーションモデル

本研究では、Shaff⁵⁾らの発泡モデルを使ってシミュレーションを行った。そこでは、樹脂発泡現象を、気泡核の生成・気泡の成長・気泡の安定化の3つの工程に分け、モデル化している。

a. 気泡核生成モデル

ここでは、タルクなどの核剤を入れない場合の発泡、いわゆる均質核生成系を想定してモデル化を行った。均質核生成の古典的モデル¹⁾に(1)式がある。

$$J_{\text{hom}}(t) = f_{\text{hom}} L \exp\left(\frac{-\Delta G^*}{k_B T}\right) \bar{c}(t) \quad (1)$$

ここで、 t は減圧操作開始時からの経過時間(s)、 $J_{\text{hom}}(t)$ は時刻 t において単位体積あたりに均質樹脂相内で発生する気泡核数($\text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$)、 f_{hom} は均質核生成のた

めの頻度因子 (s^{-1}), L はアボガドロ数 ($-$), $\bar{c}(t)$ は時刻 t の核生成可能領域の樹脂に溶解しているガスの平均濃度 ($mol \cdot m^{-3}$), k_B はボルツマン定数 ($J \cdot K^{-1}$), T は樹脂温度 (K), ΔG^* は樹脂相内で半径 r の気泡が生成する際の自由エネルギー変化の r に関する極値 (J) であり, 次式のように表される.

$$\Delta G^* = \frac{16\pi\gamma^3}{3(P_b - P_c)^2} \quad (2)$$

ただし, γ は樹脂の表面エネルギー ($J \cdot m^{-2}$), P_b は気泡内圧 (Pa), P_c は雰囲気圧 (Pa) である.

Shafi らは (1) 式の拡張として, 核生成に関わる弾性定数 $I_{(G,a)}$ (Pa), 溶融樹脂中から気相へ拡散したガスの活量係数 Ω_2 ($-$), 圧縮係数 Z_{2L} ($-$) を導入した式を提案している. 本研究では, その式中の気泡内圧力に, 初期の溶解ガス濃度に平衡な圧力 P_{b0} を代入した (3) 式を計算に用いた.

$$J_{hom}(t) = f_{hom} L \times \exp\left(\frac{-16\pi\gamma^3}{3k_B T \{P_{b0} - P_c - I_{(G,a)} + P_{b0}(\ln \Omega_2)/Z_{2L}\}^2}\right) \bar{c}(t) \quad (3)$$

b. 気泡成長モデル

気泡の成長モデルとして, 単一気泡の成長を記述する以下の 3 つの式を用いた.

1) 樹脂-気相界面の力のバランズ式

$$4\eta \frac{\dot{R}}{R} = P_b - P_c - \frac{2\gamma}{R} \quad (4)$$

ただし, η は樹脂粘度 ($Pa \cdot s$), $\dot{R}$ は気泡の成長速度 ($= dR/dt$) である.

2) 物質収支式

$$\frac{d}{d\tau} \left(\frac{4\pi}{3} \frac{P_b R^3}{R_g T} \right) = 4\pi R^2 D \left. \frac{\partial c}{\partial r} \right|_{r=R} \quad (5)$$

ただし, D は溶解ガスの拡散係数 ($m^2 \cdot s^{-1}$) である.

3) 樹脂相内での溶解ガスの拡散方程式

$$\frac{\partial c}{\partial \tau} + \frac{\dot{R} R^2}{r^2} \frac{\partial c}{\partial r} = \frac{D}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial c}{\partial r} \right) \quad (6)$$

初期条件および境界条件は以下のように与えた.

$$i.c. \quad c(r, 0) = \bar{c}(0) = c_0 = k_H P_{b0} \quad \text{for any } r \quad (7)$$

$$b.c. \quad c(\infty, \tau) = c_0 \quad \text{for any } \tau \quad (8)$$

$$c(R, \tau) = c_R(\tau) = k_H P_b(\tau) \quad \text{for any } \tau \quad (9)$$

ここで, τ はその気泡が発生した時刻からの経過時間 (s), c_0 は初期の溶解ガスの平均濃度 ($mol \cdot m^{-3}$), R は気泡半径 (m), r は気泡中心からの距離 (m), k_H はヘンリー定数 ($mol \cdot m^{-3} \cdot Pa^{-1}$) である.

(4)~(6)式は, 気泡の成長速度ならびに周辺樹脂の濃度勾配の経時変化を記述するための式である. ある

時刻 t において生成する気泡の数を (3) 式で求め, その時刻に発生した気泡はすべて一様に単一気泡の成長則に従うと仮定することにより, 個々の気泡の成長を計算するのではなく, 各時刻ごとに発生する気泡群の代表的気泡として計算した.

計算に際して, (6) 式は, 移動境界値問題となるため, 計算の負荷が大きい. そこで, 樹脂相内の濃度プロファイルを多項式で近似し, 濃度プロファイルを決する積分法 (Integral method)⁵⁾を用いた.

c. 核生成可能領域

実験でも観察したように, 溶解ガス濃度がある濃度以下のときは, 気泡の生成は起こらないと考えられる. 気泡成長時は気泡周辺の溶解ガスが気泡内に拡散するため, 気泡周辺には溶解ガスの濃度分布ができる. このとき, 溶解ガス濃度が c_s 以下の樹脂領域 (核生成不可能領域) では核生成が起こらないと考える. 気泡が球形であると想定し, 時々刻々に生成した気泡ごとに濃度 c_s 以下となっている核生成不可能領域の体積 V_s を求め, 気泡数に関してその総和を取り, 全樹脂体積から差し引くことにより核生成可能な樹脂体積 V_L (核生成可能領域) を求める. 樹脂と気泡の界面の溶解ガス濃度を c_R とすると, ある気泡が発生してから時刻 τ 後に, その気泡周辺に存在する核生成不可能領域の体積 $V_s(\tau)$ は, $c_s \leq c_R$ のとき 0 となり, $c_R < c_s < c_0$ のときは次式のようになる.

$$V_s(\tau) = \left\{ 1 - \left(\frac{c_0 - c_s}{c_0 - c_R(\tau)} \right)^{1/4} \right\} V_{cb}(\tau) \quad (10)$$

ただし, (10) 式は積分法において樹脂相の濃度プロファイルを 4 次多項式で近似した場合の式である. また, $V_{cb}(\tau)$ とは Fig. 6 に示すように, 初期濃度を保つ点のうち最も気泡中心に近い点の半径方向距離 ($r = r_{cb}$) と樹脂-気泡界面 ($r = R$) に囲まれる樹脂体積である. これは, 物質収支式から (11) 式のように計算される.

Fig. 6 Schematic diagram of a quarter part of a bubble

$$V_{cb}(\tau) = \frac{20\pi\{P_D(\tau)R(\tau)^3 - P_{D0}R(0)^3\}}{3R_g T\{c_0 - c_R(\tau)\}} \quad (11)$$

ただし、 $R(0)$ は (2) 式の自由エネルギーの極値をとるとき気泡半径であり次のように求まる。

$$R(0) = \frac{2\gamma}{P_{D0} - P_c} \quad (12)$$

時刻 t における全核生成可能領域 $V_L(t)$ は $V_s(\tau)$ を用いて (13) 式のように求められる。

$$V_L(t) = V_L(0) - \int_0^t V_L(t') J_{hom}(t') V_s(t-t') dt' \quad (13)$$

時刻 t で全核生成可能領域に溶解している総ガス量 $c(t) V_L(t)$ は、時刻 0 (発泡開始時刻) での溶解量から時刻 t までに気泡に拡散したガス量と核生成不可能領域に含まれる量を引いて求められる。

$$\begin{aligned} \bar{c}(t) V_L(t) = & c_0 V_L(0) - \int_0^t V_L(t') J_{hom}(t') \frac{4\pi}{3} \frac{P_D R^3}{R_g T} dt' \\ & - \int_0^t V_L(t') J_{hom}(t') \int_{R(t-t')}^{S(t-t')} 4\pi r^2 c(r, t-t') dr dt' \end{aligned} \quad (14)$$

ただし、 $S(\tau)$ は各気泡が生成してから時刻 τ 後の核生成不可能領域の最外殻の半径方向距離で次式のように表される。

$$S(\tau) = \left\{ \left(\frac{4}{3} \pi R^3 + V_s(\tau) \right) / \frac{4}{3} \pi \right\}^{1/3} \quad (15)$$

d. 定常状態での気泡半径の計算

核生成は、 $V_L(t) = 0$ のときに停止し、その時点で気泡の数は確定するとした。その後、気泡の成長は進むが、その経過を逐次計算せず、最終的に定常状態に至ったときの気泡半径 $R(\infty)$ を次のように計算した。

核生成可能領域がゼロ、言い換えると、全核生成不可能領域が初期樹脂体積 $V_L(0)$ に一致する時刻を t_i とし、時刻 t_i に発生した気泡が時刻 t_i でもつ核生成不可能領域の大きさを $V_s(t_i - t_i)$ とする。時刻 $t = 0$ でその領域に溶けていた溶解ガス量は、定常状態では、半

Fig. 7 Change in average bubble size and the gas concentration against the distance from the surface

径 $R(\infty)$ の気泡を形成するために使用されたガス量と、時刻 $t = \infty$ でその領域に溶解しているガス量に等しい。

この関係は次式のように表される。

$$c_0 V_s(t_i - t_i) = \bar{c}(\infty) V_s(t_i - t_i) + \frac{4}{3} \pi \frac{P_D(\infty) R(\infty)^3}{R_g T} \quad (16)$$

この式に、定常状態での力のバランス式である (17) 式を代入すると (18) 式を得る。

$$P_D(\infty) = P_c(\infty) + \frac{2\gamma}{R(\infty)} \quad (17)$$

$$\begin{aligned} c_0 V_s(t_i - t_i) = & \left(P_c(\infty) + \frac{2\gamma}{R(\infty)} \right) \\ & \times \left(k_H V_s(t_i - t_i) + \frac{4\pi R(\infty)^3}{3R_g T} \right) \end{aligned} \quad (18)$$

(18) 式を数値的に解くことにより、定常状態での気泡半径 $R(\infty)$ を求めることができる。

3.2 シミュレーション結果

a. 初期濃度と気泡半径・気泡数密度

一定圧力下で窒素ガスを溶解させた板状樹脂を減圧により発泡させる際の溶解ガス濃度が、気泡半径・気

Fig. 8 Number density of bubbles as a function of distance from the surface

Fig. 9 Change in average bubble size against the distance from the surface (0.01 and 0.1 sec after the initiation of nucleation)

泡数密度に及ぼす影響についてシミュレーションにより検討した。シミュレーションでは、表面から距離方向に分割し、各区分における溶解ガスの平均濃度を初期ガス濃度 c_0 として、区分ごとに定常状態での体積平均気泡半径 R_v を計算した。結果を Fig.7 中の実線に示す。Fig.7 の破線は想定した濃度分布である。Fig.8 は、そのときの体積平均数密度を計算した結果である。なおシミュレーションに使用したパラメータは Appendix の Table A-1 に示す。

実験結果と同様に、溶解ガス濃度の高いところでは、気泡数密度は高く、かつ気泡半径は小さく、濃度の低いところほど、気泡半径は大きくなっている。実験結果も含めたこれらの結果は、溶解ガス濃度の低いところでは気泡核生成速度が遅いため、生成するトータル気泡数が減少し、それに伴い気泡1個当たり使用できるガス量が増え、気泡半径が大きくなっているものと考えられる。

Fig.9 は減圧開始後 0.01 秒後および 0.1 秒後の気泡半径を樹脂表面からの距離に対してプロットしたものである。0.01 秒後の気泡半径の分布は初期気泡半径に依存しており、溶解ガス濃度が高いほど気泡半径は小さくなっている。しかし、0.1 秒後には気泡の成長速度と発生数の濃度依存性から、中間の濃度で気泡半径は最も大きくなっている。定常状態 (Fig.7) では、濃度が高くなるほど気泡半径は小さくなっている。

このように気泡半径および気泡数密度と溶解濃度との関係は、定常状態に至るまでに変化する。現実の気泡成形プロセスでは、冷却操作で樹脂を固化させることにより気泡成長を抑制・停止することが可能である。したがって、シミュレーション結果は、気泡半径・気泡数の制御には、気泡成長を気泡開始後(減圧開始後)いつ停止させるかという時間が気泡成形上重要な因子となることを示唆している。

Fig.10 Effect of release rate of pressure on the average bubble diameter

b. 減圧速度と気泡半径・気泡数密度

圧力を解放して発泡させるときの減圧速度が発泡特性に及ぼす影響について、減圧速度を種々変化させたシミュレーションを行い検討した。シミュレーションでは、次式で表される減圧速度定数 k_p (Pa·s⁻¹) を種々変化させて行った。

$$P_c(t) = \begin{cases} P_c(0) - k_p t : P_c(0) - k_p t > P_c(\infty) \\ P_c(\infty) : P_c(0) - k_p t \leq P_c(\infty) \end{cases} \quad (19)$$

なお、シミュレーションで使用した条件・モデルパラメータは Appendix の Table A-2 に示す。

Fig.10 には、シミュレーションによる気泡半径の計算結果が、2章で述べた実験結果 (●) とともにプロットされている。シミュレーション結果は、実験結果と同じく減圧速度が大きくなるに伴い気泡半径が小さくなることを示している。これも、先の溶解濃度と発泡特性との因果関係に関する考察と同様、減圧速度が速くなるに従い気泡核生成速度が増加し、樹脂単位体積当たり生成する気泡数が増加するためだと思われる。

つまり、気泡生成に使用可能な溶解ガス量がガス溶

Fig.11 Viscosity of polyethylene as a function of temperature

Fig.12 Effect of temperature on the average bubble diameter and the number density of bubbles

解時の圧力で決まっているとすると、気泡数が増加することによって気泡1個当たり使用できるガス量は減り、結果として気泡半径が小さくなったと考えられる。

c. 樹脂温度と発泡特性

樹脂の温度 T が、発泡特性に及ぼす影響についてシミュレーションにより検討した。このとき、モデル式中の物性パラメータの中で、定常せん断粘度 η をつぎのような温度の関数とした。

$$\eta = 29.439 \exp(2481.3/T) \quad (20)$$

パラメータは、レオメータ (Rheometric Scientific F.E.社製 ARES) による測定データ Fig.11 より決定した。

樹脂温度の変化に対する気泡半径および気泡数密度のシミュレーション結果を Fig.12 に示す。なお、シミュレーションで使用したパラメータを Table A-3 に示す。

粘度を温度の関数とした Fig.12 のシミュレーション結果は、実験結果と定性的に一致する。このように粘度を温度の関数とした場合、温度が高くなるに伴い粘度が低下し、単一気泡の成長速度が増加するという点を考慮することができる。その結果、気泡半径は温度の増加とともに大きくなるという実験結果を表現できたと考えられる。

5. 結 言

ポリエチレンを窒素で物理発泡させる際、溶解ガス濃度分布や減圧操作、温度の違いが気泡半径・気泡数密度に及ぼす影響を実験により観察し、シミュレーションを通して、その現象メカニズムを理解しようとした。この研究を通して得られた知見は、気泡半径ならびに気泡数密度を制御する上で役に立つものと考ええるが、まだシミュレーションと実験結果との定量的な一致には至っていない。今後、シミュレーションの定量性を向上させる必要がある。

また、既往の実験研究で対象とされるポリスチレンとポリエチレンの大きな違いの1つである結晶性に関して、結晶性ポリマーであることが発泡特性に及ぼす影響は、本報で検討した事項の範囲では観察できなかった。しかし、結晶性と発泡に関して、Baldwin⁷⁾らは結晶化と発泡を同時に行うことにより、結晶核が気泡核となることにより、微細な発泡ができることを報告している。これらのように、今後、結晶性樹脂という特性を活かしたモルホロジカルな発泡構造の制御ならびに微細発泡技術の確立は、興味深い課題である。

Nomenclature

- $\bar{c}$: 溶解ガス平均濃度 ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$)
- c_0 : 発泡操作開始時の溶解ガス濃度 ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$)
- c_R : 気泡-樹脂界面の溶解ガス濃度 ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$)
- c_s : 核生成可能な濃度の閾値 ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$)
- D : 樹脂中の溶解ガス拡散係数 ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)
- f_{hom} : 均質核生成系頻度因子 (s^{-1})
- ΔG^* : 臨界核生成のための自由エネルギー変化 (J)
- $I_{(G_k, a)}$: 弾性定数 (Pa)
- J_{hom} : 均質核生成速度 ($\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$)
- k_B : ボルツマン定数 ($\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$)
- k_H : ヘンリー定数 ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{Pa}^{-1}$)
- k_p : 減圧速度定数 ($\text{Pa} \cdot \text{s}^{-1}$)
- L : アボガドロ数 (—)
- N_b : 気泡数密度 (m^{-3})
- P_c : 雰囲気圧 (Pa)
- P_b : 気泡内圧 (Pa)
- P_{b0} : 初期の溶解ガス濃度に平衡な圧力
- r_{cb} : 濃度勾配がある部分の最外殻の半径方向距離 (m)
- R : 気泡半径 (m)
- R_g : 気体定数 ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)
- R_v : 体積平均気泡半径 (m)
- $\dot{R}$: 気泡半径成長速度 ($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$)
- S : 核生成不可能領域の最外殻の半径方向距離 (m)
- t : 減圧操作開始からの経過時間 (s)
- t_i : 気泡が生成した時刻 (s)
- t_f : 核生成終了時刻 (s)
- T : 絶対温度 (K)
- V_{cb} : $r=r_{cb}$ と $r=R$ に囲まれる部分の体積 (m^3)
- V_s : 核生成不可能領域体積 (m^3)
- V_L : 核生成可能領域体積 (m^3)
- Z_{2L} : 圧縮係数 (—)
- η : 樹脂粘度 ($\text{Pa} \cdot \text{s}$)
- γ : 樹脂表面エネルギー ($\text{J} \cdot \text{m}^{-2}$)
- τ : 気泡が生成してから経過時間 (s)
- Ω_2 : 溶解ガスの活量係数 (—)

Appendix

Table A-1 Parameters of 3.2.a

$T(^{\circ}\text{C})$	188
$\eta(\text{Pa} \cdot \text{s})$	6542
$D(\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1})$	2.0×10^{-9}
$P_b(\text{MPa})$	10.1
$k_p(\text{MPa} \cdot \text{s}^{-1})$	10.1
$f(-)$	2.0×10^{20}

Table A-2 Parameters of 3.2.b

$T(^{\circ}\text{C})$	141
$\eta(\text{Pa}\cdot\text{s})$	11717
$D(\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1})$	2.0×10^{-9}
$P_b(\text{MPa})$	12.7
$f(-)$	3.97×10^{11}

Table A-3 Parameters of 3.2.c

$D(\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1})$	2.0×10^{-9}
$P_b(\text{MPa})$	12.7
$k_p(\text{MPa}\cdot\text{s}^{-1})$	10.1
$f(-)$	3.97×10^{11}

謝 辞

本研究は、古河電工(株)のご協力ならびに科研費基礎研究(C)(2)09650826の助成を受けて行われた。ここに記して感謝する。

参 考 文 献

- 1) Colton, J.S. and, Suh, N.P. : *Polym. Eng. Sci.*, **27**(7), 500 (1987)
- 2) Scriven, L.E. : *Chem. Eng. Sci.*, **10**, 1 (1966)
- 3) Barlow, E.J. and Langlois, W.E. : *IBM Journal*, **6**, 329 (1962)
- 4) Arefmanesh, A., Advani, S.G. and Michaelides, E.E. : *Polym. Eng. Sci.*, **30**(20), 1330 (1990)
- 5) Shafi, M.A., Lee, J.G. and Flumerfelt, R. W. : *Polym. Eng. Sci.*, **36**(14), 1950 (1996)
- 6) Durrill, P.L. and Giskey, R.G. : *A.I.Ch.E. Journal*, **12**(6), 1147 (1966)
- 7) Baldwin, D.F., Park, C.B. and Suh, N.P. : *Polym. Eng. Sci.*, **36**(11), 1437 (1996)