マイクロセルラー発泡成形におけるセル形態の影響因子把握

寺 本 弦 正*・阿 江 晴 彦*・金 井 俊 孝*

Control Factors of Foam Morphology in Microcellular Foaming

Teramoto, Gensei*/Ae, Haruhiko*/Kanai, Toshitaka*

We investigated the microcellular foaming of polypropylene with supercritical nitrogen (N_2) in order to understand the most influential factors. In these experiments, an average diameter of 30 μm , typically difficult to attain, was achieved for the foamed polypropylene. The most influential molding factors for the microcellular foaming process were found to be ΔP (the difference between the injection pressure of the supercritical N_2 in the cylinder and the back pressure of the screw), the throughput of the supercritical N_2 and the resin temperature.

Key words : Microcellular/Supercritical Fluid/Foam/Nitrogen/Polypropylene

1. 緒 言

超臨界流体 (supercritical fluid) を用いた加工技術として、近年マイクロセルラー発泡成形^{1),2)}が注目されている。この加工技術は超臨界状態の二酸化炭素や窒素等を発泡剤として用いることで、従来の物理発泡や化学発泡法に比較し、環境にやさしく、流動性を向上させ、また微細な発泡セルを有する成形品を製造することができる成形法として注目されている。発泡セルを微細化することによる利点は、機械的強度^{3)~5)}、あるいは、光学特性、振動特性、寸法精度といった広範囲の分野で報告されている^{6)~8)}。

発泡セルのサイズは樹脂による影響が大きいと考えられており^{7),10)}、使用される樹脂により、数百~数 μm という大きな格差が見られる。このような理由から、微細な発泡セル形成に有利とされる樹脂の検討についての報告^{11)~15)}がなされている。

しかし、微細な発泡セル形成の成形条件因子に関する報告はほとんどなされていない。つまり相互の関係も含めて、どの成形条件 (例えば：樹脂温度、発泡剤注入流量等) が微細な発泡セルの形成に影響を及ぼすのか、あるいは成形条件だけでは微細な発泡セル形成は不可能なのか、明確な研究がなされていない。

Fig.1 Schematic of ISO dumbbell

そこで、本検討では実験計画法により、発泡セルの微細化に影響を及ぼす交互作用を含めた成形条件因子の把握と、さらには最適な条件下での微細発泡セルの形成を試みた。

材料として、最も応用展開が期待されているが微細な発泡セル形成が難しいとされる結晶性樹脂のポリプロピレン (PP) を用いて検討を行った。

2. 実 験

2.1 発泡射出成形実験

実験にはマイクロセルラー成形機である MuCell[®]成形機 J 180 EL III (型締力 180 ton, 日本製鋼所製) を使用した。材料は IDEMITSU PP (F-300 SP : MI=3), 超臨界流体は微細発泡成形品が得られやすい窒素 (N_2) を用いた。試験片として、図 1 に示すような ISO 対応ダンベル (2 個取り) を使用した。

射出成形の基準条件として、射出速度 100 mm/sec, スクリュ回転数 100 rpm, 樹脂温度 220°C, ΔP (=SCF 注入圧-スクリュ背圧) 3 MPa, SCF 注入量 0.5 kg/h, 軽量化率 8% を選定した。また, SCF の注入時間はそれぞれ, 1 秒とした。代表的な成形条件 6 因子に対し, 効率的

* 出光興産株式会社樹脂テクニカルセンター
市原市姉崎海岸 1-1 (〒299-0193)
Idemitsu Kosan Co., Ltd.
1-1, Anesaki-Kaigan, Ichihara-city, Chiba 299-0193, Japan
2005. 3. 14 受理

に成形条件の影響を把握するため、複合実験計画法を用いた。表1に複合実験計画法による直交配列表を示す。本検討では6因子5水準であるため、45条件の成形条件を組み成形を行った。すべての成形で、炭酸ガスCO₂よりも微細な発泡径が得られやすいN₂を使用し、金型温度は40℃とした。

2.2 発泡セル形態の定量化処理方法

得られたダンベル片の長手方向中間断面の発泡セル形態を電子顕微鏡JSM-6100（日本電子製）により、SEM観察した。発泡セル形態の定量化は、jpg形式のSEM画像を画像処理ソフトWinroofを用いておこなった。なお、今回の検討では発泡セルを正確に定量化するために、定量化の前に、図2のように明部を画像処理することで暗部と同化させる処理を実施した。その結果、これまで一般に行われてきたデジタイザー（ペンタッチによる入力形式で、発泡セル径を定量化する方法）の結果と一致する値が得られ、かつ大量のデータを短時間で処理することができた。

2.3 発泡セル形態の定義

発泡セル形態は、例えば成形品断面に図3に示すような発泡セル形態が形成されていたとして、以下の指標を用いた。

$$\text{cell number} = n \quad (1)$$

$$\text{average cell diameter} = \frac{X_1 + X_1 + X_3 \cdots X_n}{n} = \bar{X} \quad (2)$$

定義(1)は断面あたりのセル数 n であり、式(2)はセルの直径の総合計を、セル数で除した平均セル径 $\bar{X}$ である。なお、セルの直径は画像解析ソフトにより円近似して取り扱った。

$$\text{maximum cell diameter} = X_{\max} \quad (3)$$

$$\text{minimum cell diameter} = X_{\min} \quad (4)$$

定義(3)は成形品断面あたりで最も大きいセルの直径 $X_{\max}$ であり、定義(4)は最も小さいセルの直径 $X_{\min}$ である。

$$\text{standard deviation} = \frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}{n} = \text{分布 1} \quad (5)$$

$$\text{maximum deviation} = X_{\max} - \bar{X} = \text{分布 2} \quad (6)$$

$$\text{rate of area} = (\text{area of cell}) / \text{area of } a \cdot b \quad (7)$$

定義(5)は断面あたりのセル径分布の指標であるセルの直径の標準偏差である（分布1）。定義(6)は最大セル径から平均セル径を引いた最大偏差である（分布2）。式(7)は発泡セル面積の合計を成形品断面積で除したセルの面積分率である。

以上の7つを発泡セル形態指標として、SEM写真から2-2で述べた方法により定量化した。

また、発泡セル形態に影響を及ぼす成形条件因子としては、図4に示す因子に着目した。これらの6つの成形条件因子を検討因子として複合実験計画法（6因子5水準）に基づき（1次計画が32条件、2次計画が13条件）全45条件の成形を行った（表1）。45条件分の成形条件と結果（セ

Table 1 45 process conditions by design of experiment

factors No.	1	2	3	4	5	6
Process condition	Injection rate (mm/sec)	Screw Speed (rpm)	Resin Tempera- ture (°C)	ΔP (MPa)	Throughput of SCF (kg/h)	Rate of weight reduction (%)
1	140	150	230	4	0.75	6
2	140	150	230	4	0.25	10
3	140	150	230	2	0.75	10
4	140	150	230	2	0.25	6
5	140	150	210	4	0.75	10
6	140	150	210	4	0.25	6
7	140	150	210	2	0.75	6
8	140	150	210	2	0.25	10
9	140	50	230	4	0.75	10
10	140	50	230	4	0.25	6
11	140	50	230	2	0.75	6
12	140	50	230	2	0.25	10
13	140	50	210	4	0.75	6
14	140	50	210	4	0.25	10
15	140	50	210	2	0.75	6
16	140	50	210	2	0.25	10
17	60	150	230	4	0.75	10
18	60	150	230	4	0.25	6
19	60	150	230	2	0.75	6
20	60	150	230	2	0.25	10
21	60	150	210	4	0.75	6
22	60	150	210	4	0.25	10
23	60	150	210	2	0.75	10
24	60	150	210	2	0.25	6
25	60	50	230	4	0.75	6
26	60	50	230	4	0.25	10
27	60	50	230	2	0.75	10
28	60	50	230	2	0.25	6
29	60	50	210	4	0.75	10
30	60	50	210	4	0.25	6
31	60	50	210	2	0.75	6
32	60	50	210	2	0.25	10
33	100	100	220	3	0.5	8
34	180	100	220	3	0.5	8
35	20	100	220	3	0.5	8
36	100	180	220	3	0.5	8
37	100	30	220	3	0.5	8
38	100	100	240	3	0.5	8
39	100	100	200	3	0.5	8
40	100	100	220	5	0.5	8
41	100	100	220	1	0.5	8
42	100	100	220	3	1	8
43	100	100	220	3	0.1	8
44	100	100	220	3	0.5	0
45	100	100	220	3	0.5	24

Fig. 2 Digitalization of Foaming Cell Morphology

Fig. 3 Schematic of foaming morphology

Fig. 4 Various molding factors in MuCell process

Table 2 Average relative error of foaming morphology indexes

Y	maximum cell diameter	distribution 2	rate of area
average relative error	25%	27%	14%

(a) Indexes of small error

Y	number of cell	average cell diameter	minimum cell diameter	distribution 1
average relative error	53%	42%	190%	174%

(b) Indexes of large error

ル形態) を,

$$\begin{aligned}
 y = & \alpha_{00} + \alpha_{01}X_1 + \alpha_{02}X_2 + \alpha_{03}X_3 + \alpha_{04}X_4 + \alpha_{05}X_5 + \alpha_{06}X_6 \\
 & + \alpha_{11}X_1^2 + \alpha_{22}X_2^2 + \alpha_{33}X_3^2 + \alpha_{44}X_4^2 + \alpha_{55}X_5^2 + \alpha_{66}X_6^2 \\
 & + \alpha_{12}X_1X_2 + \alpha_{13}X_1X_3 + \alpha_{14}X_1X_4 + \alpha_{15}X_1X_5 + \alpha_{16}X_1X_6 \\
 & + \alpha_{23}X_2X_3 + \alpha_{24}X_2X_4 + \alpha_{25}X_2X_5 + \alpha_{26}X_2X_6 \\
 & + \alpha_{34}X_3X_4 + \alpha_{35}X_3X_5 + \alpha_{36}X_3X_6 \\
 & + \alpha_{45}X_4X_5 + \alpha_{46}X_4X_6 \\
 & + \alpha_{56}X_5X_6 + \varepsilon
 \end{aligned} \quad (8)$$

それぞれ式(8)へ代入し最小2乗法による2次多項式近似により, 係数 α を求めた.

y は発泡セルの指標, X_n は各成形条件, ε は誤差である. 算出された係数 α の大きさが寄与率の大きさであるので, 係数の大きさによりセル形態への影響度の大きさを判断した.

また, 式(9)より平均相対誤差を確認した.

$$\text{average relative error} = \left(\sum_{i=1}^{145} \frac{|y_i^* - y_i|}{y_i} / 45 \right) \times 100 \quad (9)$$

平均相対誤差は, 発泡セルの SEM 写真を定量化して得られた各発泡セル形態(実測値: y_i) と, 式(8)により算出された各発泡セル形態(計算値: y_i^*) との差を表す量である.

3. 結果と考察

3.1 発泡セル形態への影響因子抽出

平均相対誤差の算出結果を表2に示す. この結果により, 指標によって平均相対誤差の値が大きく異なることがわかった. ここで平均相対誤差が大きいということは, 近似式が実際の実測値の変動を正確に表すことができていない

Fig.5 Comparison of average relative error

Fig.6 Relation between molding factor and contribution rate for maximum cell diameter

ということである。図5にその例を示す。セル数順, セル面積分率順とは45の成形条件において, 発泡セル形態の定量化した結果を各指標で大きい順にそれぞれ並べ替えたものである。図は一例として25番目~35番目を抜粋したものである。図5(a)では実線部の実測値に対し, 破線部の計算値が大きく離れている。これに対し, 図5(b)では破線部の計算値が実線部の実測値によく追従していることがわかる。

そのため, 以下の検討には平均相対誤差の小さい, 最大セル径, 分布2, セルの面積分率を用いることにした。そしてこれらの3つのセルの指標に対し, それぞれに最も影響を及ぼす成形条件因子を解析した。図6に最大セル径に及ぼす各成形条件因子の寄与率の解析結果を示す。なお, 各寄与率の値は絶対値を取った値である。

この結果から, 最も寄与度が高いものはSCF注入流量・ ΔP の交互作用(交互作用: Yの値が X_i , X_j , ただし $i \neq j$ の2次関数で表される関係)であった。2番目に寄与率が

大きいものは樹脂充填量(軽量化率)・ ΔP の交互作用であった。3番目は樹脂充填量(軽量化率)の2次の独立作用(独立作用: YとXが1次関数か, 2次関数で表される関係)であった。同様の比較を分布2, セルの面積分率についても行った。

それらの結果をまとめたものを表3に示す。最大セル径, セルの面積分率, 分布2のすべてに共通する影響度の高い因子は“ ΔP とSCF注入量”であることがわかった。また, セル面積分率, 分布2においては樹脂温度の影響が高いという解析結果が得られた。また軽量化率に関しても, 同様な結果が得られた。これらの結果を踏まえ, 2次多項式近似により得られた関数から, 発泡セル形態と影響度の高い成形条件の相対関係を調べた。

図7に最大セル径と ΔP ・SCF流量の関係を示す。これより, ΔP の最大値(5 MPa), SCF注入量の最大値(1.0 kg/h)において図の実線で囲んだ部分が最適値という解析結果が得られた。つまり, SCFの全体量を多くするこ

Table 3 Relation between molding factors and foaming morphology

		Order of contribution		
Indexes of foaming morphology and contribution rate		1	2	3
	Maximum cell diameter	$\Delta P \cdot$ Throughput of SCF	$\Delta P \cdot$ Rate of weight reduction	Rate of weight reduction
	Contribution rate	0.298	0.214	0.150
	Rate of area	Injection rate $\cdot$ Resin temperature	$\Delta P \cdot$ Rate of weight reduction	$\Delta P \cdot$ Throughput of SCF
	Contribution rate	4.13	3.79	3.25
	Distribution 2	Resin temperature $\cdot$ Rate of weight reduction	$\Delta P \cdot$ Throughput of SCF	Injection rate
	Contribution rate	0.258	0.228	0.196

Fig.7 Relation between foaming cell diameter of maximum, ΔP and SCF injection value

とで最大セル径は、最小値になるということである。また、 ΔP の最小値 (1 MPa), SCF 注入量の最小値 (0.1 kg/h) も同様な傾向が見られるが (破線で囲んだ部分), これは実質 SCF の全体量がゼロに近づく値である。つまり、発泡が起こらない領域と推察でき、計算上この様な曲面形状になるものと考えられる。

この解析結果を確認するために検証実験を行ない、その正誤性を確認した。

3.2 解析結果の検証

図8に検討前の試料と、解析結果による $\Delta P=5$ MPa, SCF 注入流量 = 1.0 kg/h で成形を行なった試料の断面の SEM 写真を示す。

なお、全ての検証実験で軽量化率は 13% とした。(a) は検討前で、最も小さい平均セル径を記録した試料の SEM 写真である。これに対して (b) のサンプルは検討後の試料で、平均セル径は 30 μm である。これは従来の平均発泡セル径と比較すると 1/3 の値である。しかし、図8(b)ではボイド (大きな空洞) があり、セル径が均一ではない。そこで、SCF 量を調整することで、このボイドを消すことを試みた。

(a)
average cell diameter 96 μm

(b)
Average cell diameter 30 μm
 $\Delta P=5$ MPa, throughput of SCF = 1 kg/h

Fig.8 SEM micrographs of polypropylene foaming before this examination (a) and after (b)

その結果、図9の (a) から (b) へ SCF 量が少なくなると共に、ボイドの発生率が高くなることが示された。また図8(b)と合わせて考察すると、ボイドの発生を抑えるためには適正値がある事がわかった。図8、図9の (b) で共にボイドが多くなっている理由は、図8(b)では SCF の飽和溶解度よりも更に多くの SCF が注入されたためにボイドが発生していると考えられる。図9(b)の場合は、樹脂中の SCF 量が少ない状態より発泡形成が開始されたと考えられる。したがって古典的核形成理論¹⁶⁾により核形成数が少ないため、発泡セルが肥大化したと考えられる。

なお、図9(b)で、特に発泡セルが大きい部分は、三面冷却付近の箇所であるため、体積収縮が大きいと考えられる。この体積収縮のため、発泡セルが合一し、肥大化したものと考えられる。更に他の成形条件の影響を確認するた

(a)

$\Delta P = 3$ MPa, throughput of SCF = 0.5 kg/h

(b)

Other conditions : injection rate = 60 mm/sec, screw speed = 75 rpm, resin temperature = 235°C, $\Delta P = 2$ MPa, throughput of SCF = 0.25 kg/h

Fig.9 SEM micrographs of polypropylene foaming by various SCF conditions

(a)

Resin temperature 235°C

(b)

Resin temperature 220°C

(c)

Resin temperature 200°C

Other conditions : injection rate = 60 mm/sec, screw speed = 75 rpm, $\Delta P = 3$ MPa, throughput of SCF = 0.5 kg/h

Fig.10 SEM micrographs of polypropylene foaming at various temperatures

(a)

Screw speed 180 rpm

(b)

Screw speed 75 rpm

(c)

Screw speed 30 rpm

Other conditions : injection rate = 60 mm/sec, resin temperature = 235°C, $\Delta P = 3$ MPa, throughput of SCF = 0.5 kg/h

Fig.11 SEM micrographs of polypropylene foaming at various screw speeds

めに検討を行なった。

図 10 には、最適な SCF の注入条件であった $\Delta P = 3$ MPa, SCF 注入流量 0.5 kg/h の条件で、樹脂温度を変化させて成形を行ったサンプルの断面写真を示す。

写真のように樹脂温度が高くなるにつれ、ボイドの発生度合いが低くなることが明らかになった。これは N_2 の時のヘンリー則に従い、樹脂温度が高いと SCF の溶解度が高くなることによると考えられる。つまり、SCF 量が多くなれば核形成数が多くなるため、樹脂温度が高くなると発泡セル径は小さくなり、セル径は均一になると考えられる。

一方、影響度が低いと推定される因子に対しても、スクリュ回転数、射出速度を例として検証を行い、解析の整合性を確認した。図 11 にスクリュ回転数を変化させて成形したサンプル断面の SEM 写真を示す。

写真の示すように、ボイドを無くし発泡セル径を均一にするには、スクリュ回転数は最適速度があることがわかった。図 11(a) ではボイドが発生している。これはスクリュ回転数が速すぎるため、SCF の分散が均一にできていないか、または計量終了から充填までの滞留時間が長いと一度溶解した SCF が溶出したものと考えられる。また、図 11(c) ではボイドの発生は認められないが、セル径が図

(a)
Injection rate 180 mm/sec

(b)
Injection rate 100 mm/sec

(c)
Injection rate 20 mm/sec

Other conditions : screw speed = 75 rpm, resin temperature = 235°C, ΔP = 3 MPa, throughput of SCF = 0.5 kg/h

Fig. 12 SEM micrographs of polypropylene foaming at various injection speed

11(b)よりも大きくなっていることがわかる。これはスクリュー回転速度が遅すぎたため、SCFが均一に分散できずに樹脂中に濃度分布が生じ、分散が局所的であるために、発泡時にSCFが局在化し、発泡セルが大きくなったと考えられる。

最後に、射出速度を変化させて成形した試料断面のSEM写真を図12に示す。射出速度が速くなると共に、ボイド数が減少し、発泡セル径は小さくなっていくことが示された。射出速度が速くなれば、一般に射出圧力も高くなる。ヘンリー則によると、高圧下ではSCFの溶解度が高くなるので、前述のSCF量の時と同様な結果が生じると考えられる。

以上、成形条件と発泡セル形態の関係を検討した結果、発泡セル形態に大きな影響を及ぼすと考えられる成形条件因子は、①SCF量、② ΔP 、③樹脂温度であることがわかった。また、射出速度やスクリュー回転数については発泡の均一化に影響を及ぼしていることがわかった。これらの因子

は最適な成形条件が存在し、それらの適正な条件を選定することにより、発泡核剤の添加や複合化していないニートPPでも、30 μm の均一なPP発泡射出成形品が得られることが判明した。

4. 結 言

PPを用いたマイクロセルラ成形で実験計画法を用いた検討の結果、6つの成形条件因子の中から、発泡セル形態に大きな影響を及ぼす因子を抽出することができた。その影響因子はSCF注入流量と ΔP 、および樹脂温度であった。

この解析結果に基づき検証実験をおこなったところ、発泡セル微細化のための成形条件としては

- ①飽和溶解度以下でSCFの注入量を多くする
- ②樹脂温度を高くする

であることがわかった。しかし、これらの成形条件には適正值があり、この条件を外れると発泡セルは微細化しないことがわかった。適正な成形条件であれば、ニートPPでも微細な(平均30 μm)発泡セルの形成が可能であることが明らかになった。

参 考 文 献

- 1) Waldman, F. A. and Thesis, M. : *Mechanical Engineering, M.I.T.*, January (1981)
- 2) Colton, J. S. and Suh, N.P. : *Advanced Manufacturing Process*, **1**(3), 314 (1986)
- 3) Kumar, V. and Seeler, K. A. : *SPE ANTEC Technical Papers* (1993)
- 4) 新保實 : 高分子加工, **45**(7), 13 (1996)
- 5) Kanai, T. and Kawato, H. and Goda, H. and Otsuki, Y. : *Proceedings of Polymer-Supercritical Fluid Systems and Foams* 13-18 (2003)
- 6) 株本明 : 成形加工, **11**(12), 966 (1999)
- 7) 株本明 : プラスチック成形加工学会第49回講演会, 15 (2000)
- 8) 株本明他 : 成形加工シンポジア '98, 161 (1998)
- 9) Bradley, M. B. and Phillips, E. M. : *Cellular Polymers*, **20**(22), (1991)
- 10) 水本智裕他 : 成形加工シンポジア '00, 211 (2000)
- 11) 津田文明 : プラスチックスエージ, **47**(1), 123 (2001)
- 12) 川東宏至, 合田宏史, 金井俊孝 : 成形加工 '02, 115 (2002)
- 13) 宮崎広隆 : 成形加工 '02, 117 (2002)
- 14) Abiko, T. and Kawato, H. and Kanai, T. : *Proceedings of Polymer-Supercritical Fluid Systems and Foams*, 36-45 (2003)
- 15) 大概安彦, 金井俊孝, 瀧健太郎, 大嶋正裕 : 成形加工, **15**(9), 638 (2003)
- 16) 大嶋正裕 : プラスチック成形加工学会, 第52回講演会資料, 1 (2002)